

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 OCTOBRE 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AIMÉ COTTON.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les familles de fonctions holomorphes non uniformément bornées.* Note de M. **PAUL MONTEL**.

1. Soient  $f(z)$  une fonction holomorphe dans un domaine connexe (D) et M le maximum de son module. On sait que toute famille de fonctions  $f(z)$  pour lesquelles M reste inférieur à un nombre fixe est une famille normale : on peut grouper les fonctions  $f(z)$  en une infinité dénombrable de familles normales.

Considérons maintenant une famille arbitraire de fonctions  $f(z)$  et désignons par  $g(z)$  la fonction égale à  $f(z)/M$ . On peut énoncer la proposition suivante :

*Si aucune fonction limite de l'ensemble  $g(z)$  n'est identiquement nulle, la famille  $f(z)$  est quasi normale; si aucune limite de l'ensemble  $g(z)$  n'a de zéro intérieur à D, la famille est normale.*

On peut, de bien des manières, assujettir  $f(z)$  à une condition telle qu'aucune limite des  $g(z)$  ne soit identiquement nulle. Par exemple, si  $z_0$  est un point intérieur à D, on peut supposer que  $f(z)$  vérifie l'inégalité

$$|f(z_0)| \geq \delta M \quad (0 < \delta \leq 1),$$

$\delta$  désignant une constante, lorsque M est assez grand.

*Si  $g(z)$  n'a aucune limite identiquement nulle, pour que la famille  $f(z)$  soit normale, il faut et il suffit que toute suite de fonctions  $f(z)$  pour laquelle la suite M augmente indéfiniment n'ait qu'un nombre fini de zéros dans tout domaine intérieur à (D).*

*Si aucune limite de  $g(z_0)$  n'est nulle quand M croît indéfiniment, la famille  $f(z)$  est normale dans un cercle de centre  $z_0$ .*

Par exemple, si (D) est le cercle-unité :  $|z| \leq 1$ , et si  $f(z)$  vérifie la condition

$$|f(0)| \geq \delta M \quad (0 < \delta \leq 1),$$

le cercle de normalité de centre origine a pour rayon  $\delta$ . Cette limite est atteinte pour la famille de fonctions

$$f_n(z) \equiv n \frac{\delta - z}{1 - \delta z}.$$

2. Soit  $M_p(r)$  la moyenne de Hardy d'ordre  $p$  relative à la fonction  $f(z)$  holomorphe pour  $|z| \leq 1$ , définie par l'égalité

$$M_p(r) = \left[ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(re^{i\theta})|^p d\theta \right]^{\frac{1}{p}}.$$

Lorsque  $p$  augmente indéfiniment,  $M_p(r)$  a pour limite le maximum  $M(r)$  du module; lorsque  $p$  tend vers zéro,  $M_p(r)$  a pour limite la moyenne géométrique  $M_0(r)$  définie par

$$\log M_0(r) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log |f(re^{i\theta})| d\theta.$$

Supposons  $p$  positif : les résultats du paragraphe 1 sont applicables en remplaçant  $M$  par  $M_p(1)$ . Il n'en est plus de même pour  $p = 0$ . En particulier, si la condition

$$|f(0)| \geq \delta M_p(1) \quad (0 < \delta \leq 1)$$

est remplie, le noyau de normalité de centre origine a un rayon au moins égal à

$$\delta \frac{p}{(p+1)^{\frac{p+1}{p}}},$$

expression qui tend vers  $\delta$  lorsque  $p$  croît indéfiniment.

3. Désignons par  $A$  le maximum de  $\Re[f(z)]$ , partie réelle de  $f(z)$  : les résultats du paragraphe 1 sont encore applicables en remplaçant  $M$  par  $A$  que l'on peut toujours supposer positif.

En particulier, si le domaine (D) est le cercle-unité et si  $f(z)$  vérifie la condition

$$|\Re[f(0)]| \geq \delta A \quad (\delta > 0),$$

le rayon du noyau de normalité de centre origine est  $\delta/\delta + 2$  comme l'a établi M. G. Valiron <sup>(1)</sup>.

(1) *Rendiconti della R. Accad. dei Lincei*, 6<sup>e</sup> série, 21, 1935, p. 145.



On peut remplacer A par le minimum A' de  $R(f)$ ; par B ou B', maximum ou minimum de la partie imaginaire de  $f(z)$ .

4. Désignons par  $\alpha$  l'aire totale de la région couverte sur les différents feuillets du plan complexe par les valeurs de  $f(z)$ : les résultats du paragraphe 1 sont applicables en remplaçant M par  $\sqrt{\alpha}$  ou par  $R = \sqrt{\alpha/\pi}$ .

En particulier, si (D) est le cercle-unité et si  $f(z)$  vérifie l'inégalité

$$|f(0)| \geq \delta R,$$

le rayon  $\rho_0$  du noyau de normalité de centre origine est

$$\rho_0 = \sqrt{1 - e^{-\delta^2}}.$$

La limite est atteinte pour la famille de fonctions

$$f_n(z) = n \log \left( \frac{1 - \rho_0^2}{1 - \rho_0 z} \right).$$

Si l'on appelle  $\mathcal{S}$  l'aire couverte sur un seul feuillet du plan complexe, on obtiendra des résultats semblables. En posant encore  $R = \sqrt{\mathcal{S}/\pi}$  et en désignant par  $\mu$  le nombre  $\sqrt{\pi/\beta}$ , dans lequel  $\beta$  est la constante de Bloch, on trouve que le rayon de normalité relatif à l'origine du cercle-unité est au moins égal à

$$1 - e^{-\frac{\delta}{\mu}}$$

si l'inégalité précédente est vérifiée.

5. Enfin, on peut, dans les théorèmes du premier paragraphe, remplacer M par le maximum du module de l'une des dérivées de  $f(z)$ . On obtient les énoncés suivants, dans lesquels  $g_p(z)$  désigne le quotient de  $f'(z)$  par le module maximum de la dérivée d'ordre  $p$ .

*Si  $g_1(z)$  n'a aucune limite identiquement nulle, toute suite infinie de fonctions  $f(z)$  est normale ou quasi normale suivant que les modules des dérivées  $f'(z)$  sont bornés ou non dans leur ensemble.*

*Si  $g_p(z)$  n'a aucune limite identiquement nulle, toute suite infinie de fonctions  $f(z)$  est quasi normale d'ordre  $p-1$  ou quasi normale d'ordre arbitraire suivant que les modules des dérivées  $f^{(p)}(z)$  sont bornés ou non dans leur ensemble.*

AVIATION. — *Sur la loi de gonflage des pneumatiques d'avion géométriquement semblables.* Note de MM. ALBERT CAQUOT, JEAN VILLEY et PIERRE BLANCHET.

Considérons une série de bandages pneumatiques géométriquement semblables, dont chaque terme est défini par le rapport  $k$  de ses dimensions linéaires à celles du modèle choisi comme type, par exemple le plus petit.

L'écrasement maximum admis sous charge statique est défini en valeur relative par la condition de ne pas entraîner une usure exagérée des bandages. Il est caractérisé par une surface d'appui, sur sol horizontal uni, de la forme  $S = k^2 s$ .

Il y a lieu d'étudier si la pression de gonflage  $P$  doit varier en fonction de  $k$ . Nous mettrons en évidence la pression de gonflage  $p$  du modèle choisi comme type en écrivant  $P = hp$ , et nous définirons le problème comme la recherche d'une loi rationnelle pour relier le coefficient de gonflage  $h$  au coefficient d'homothétie  $k$ .

Le but à poursuivre est de réduire autant que possible le poids et la résistance aérodynamique des pneumatiques en réduisant leur dimension  $k$ . Nous chercherons donc à augmenter la masse maxima  $M$  susceptible d'être portée par le bandage de dimension  $k$ . Elle est définie sensiblement par la relation  $Mg = PS = hk^2 ps$ , qui s'écrit pour le modèle minimum  $mg = ps$ , et qui donne  $hk^2 = M/m$ . L'expérience et le calcul montrent en effet que la réaction sur le sol se compose presque uniquement du terme correspondant à l'équilibre de l'élément-plan déformé de surface  $S$ , la composante verticale due aux éléments latéraux de l'enveloppe étant négligeable.

Le diamètre de boudin du modèle minimum doit être suffisant pour lui permettre d'absorber les irrégularités du sol dans le roulement sur sol rigide; cela détermine  $s$ , puisque l'écrasement statique est géométriquement défini. Sa charge  $m$  est alors limitée par le danger d'enlèvement dans le sol mou le plus défavorable pour lui; elle définit le produit  $ps$  et par conséquent la pression  $p$ .

Il reste à voir si l'on peut faire croître  $h$  en même temps que  $k$ . Les conditions à respecter concernent : 1° les déformations du pneumatique dans le roulement; 2° les déformations du pneumatique à l'atterrissage; 3° les déformations du sol; 4° la résistance de l'armature de l'enveloppe.



1° Dans le roulement sur sol irrégulier rigide, des déformations supplémentaires homothétiques dans le rapport  $k$  produisent la même accélération verticale  $G$ , indépendante de  $P$  <sup>(1)</sup>. Par conséquent, si l'on tolère une certaine valeur  $G$  de l'accélération verticale, les pneumatiques sont capables d'absorber des irrégularités du sol de dimensions linéaires proportionnelles à  $k$ , quelle que soit la pression  $P$  (la charge  $M$  étant supposée telle qu'elle réalise l'aplatissement statique  $S = k^2 s$ ).

Il n'y a donc pas ici d'obstacle à une croissance arbitraire de  $h$  en fonction de  $k$ .

2° Dans l'atterrissage, il faut éviter le choc solide sur la jante; on imposera donc la condition que l'aplatissement à fond de course ne dépasse pas une certaine surface  $\Sigma = k^2 \sigma$ . La vitesse verticale  $V$  susceptible d'être annulée est déterminée par la condition que l'énergie cinétique  $\frac{1}{2}MV^2$  soit à ce moment complètement absorbée par l'ensemble pneumatique-amortisseur élastique.

L'énergie absorbée par le pneumatique est de la forme

$$W = hk^2 \omega = \frac{M}{m} k \omega,$$

avec une approximation analogue à celle de la formule précédente donnant la force  $Mg$ . Celle qui est absorbée par l'amortisseur s'écrira, si l'on admet toujours la même course d'écrasement,  $\omega = AF$ , en appelant  $F$  la force qu'il transmet du pneumatique à l'avion. Si l'on néglige l'inertie des roues,  $F$  est égale à la force d'appui sur le sol, d'où

$$F = hk^2 f = \frac{M}{m} f \quad \text{et} \quad \omega = A \frac{M}{m} f.$$

L'équation de conservation de l'énergie donne donc

$$\frac{1}{2} MV^2 = \frac{M}{m} k \omega + A \frac{M}{m} f \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2} V^2 = k \frac{\omega}{m} + A \frac{f}{m}.$$

<sup>(1)</sup> On a en effet

$$M(g + G) = (P + \Delta P)(S + \Delta S),$$

d'où

$$MG = PS \left( \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta P}{P} \frac{\Delta S}{S} \right),$$

qui donne, en remplaçant  $\Delta P/P$  par  $-\gamma(\Delta V/V)$  (compression adiabatique),

$$\frac{G}{g} = \frac{\Delta S}{S} - \gamma \frac{\Delta V}{V} - \gamma \frac{\Delta V}{V} \frac{\Delta S}{S}.$$

La vitesse verticale  $V$  susceptible d'être absorbée, qui croît avec  $k$ , est donc indépendante de  $h$ , et il n'y a pas, là non plus, d'obstacle à une croissance arbitraire de  $h$ .

3° Par contre, le danger de déformations exagérées des sols non rigides limite la loi de croissance de  $h$  de même qu'elle a limité la pression de gonflage  $p$  du modèle minimum.

Si l'on impose à la flèche d'enfoncement de rester petite auprès de la largeur  $L = kl$  d'appui du pneumatique sur le sol, la pression maxima  $\pi$  susceptible d'être supportée par celui-ci est approximativement de la forme  $\pi = \alpha k + \beta$ ,  $\alpha$  étant un facteur positif non nul, proportionnel à  $l$  et déterminé par le coefficient de frottement interne du terrain, et  $\beta$  un terme positif déterminé par la cohésion <sup>(2)</sup>.

La pression de gonflage  $P$  est mesurée sous charge statique. Au moment de l'écrasement supplémentaire par le choc, la pression devient  $P(1 + \eta)$ , le facteur de compression adiabatique

$$\eta = \frac{\Delta P}{P} = -\gamma \frac{\Delta V}{V}$$

ayant la même valeur pour tous les modèles lorsqu'ils s'écrasent homothétiquement. On aura donc la condition  $P(1 + \eta) \leq \pi$  ou

$$P \leq \frac{\pi}{1 + \eta} = \mathcal{X} = \frac{\alpha}{1 + \eta} k + \frac{\beta}{1 + \eta} = ak + b.$$

A chacun des terrains susceptibles d'être utilisés correspond, dans le plan de coordonnées  $(\mathcal{X}, k)$ , une droite  $BB'$  d'équation  $\mathcal{X} = ak + b$ . La droite d'un terrain sableux sec sans cohésion ( $b = 0$ ) passe par l'origine. Pour les autres terrains, on a une ordonnée à l'origine  $b > 0$  d'autant plus grande que la cohésion est plus importante, mais les pentes  $a$  sont plus faibles; les droites  $BB'$  correspondantes viennent donc toujours passer, pour des valeurs plus ou moins grandes de  $k$ , au-dessous de la droite du terrain sableux. Celle qui correspond au terrain qui se trouve être le plus défavorable pour le modèle minimum de la série passe par le point A de coordonnées  $k = 1$ ,  $\mathcal{X} = p$ ; toutes les autres rencontrent au-dessus d'elle la verticale  $k = 1$ .

La loi rationnelle de variation de  $P$  en fonction de  $k$  serait donnée par

---

(2) On obtient ce résultat par une généralisation de la théorie de l'équilibre des fondations. Cf. A. CAQUOT, *Équilibre des massifs à frottement interne*, p. 57.



une courbe partant du point A et dont les coordonnées seraient, dans tout le domaine  $1 < k < K$ , qui caractérise la série étudiée, aussi élevées que possible sans y dépasser aucune des droites BB' correspondant à la définition mécanique des sols susceptibles d'être utilisés pour les aérodromes.

Pratiquement on cherchera une formule simple du type  $P = pk^\mu$ , avec un exposant positif  $\mu$ , qui sera évidemment plus petit que 1 étant donné le sens de la courbure exigée<sup>(3)</sup>. Dans les séries normalement envisagées on peut en fait satisfaire aux conditions géométriques imposées en prenant  $\mu = 2/3$ . La loi de gonflage est alors  $h = k^{2/3}$ .

Cette loi de gonflage étant admise définit réciproquement les droites caractéristiques des sols à admettre dans les aérodromes.

4° L'utilisation de cette loi suppose toutefois des précautions relatives à la résistance des armatures de l'enveloppe. La tension qu'elles ont à supporter est en effet proportionnelle à P (donc à  $h$ ) et aux rayons de courbure (donc à  $k$ ); au total elle varie donc proportionnellement à  $k^{5/3}$ . Cela exige de faire croître le nombre de toiles élémentaires proportionnellement à  $k^{5/3}$  et non pas proportionnellement à  $k$ , comme le donnerait l'homothétie appliquée à l'épaisseur d'entoilage.

**MÉTÉOROLOGIE.** — *L'exploration quotidienne de l'atmosphère par les radiosondages. Son développement sur terre et sur mer.* Note de M. **ROBERT BOURGEOIS.**

Comme il en a déjà été rendu compte à différentes reprises à l'Académie, l'application de la radioélectricité au ballon-sonde météorologique a permis de rendre le sondage de la haute atmosphère applicable à la météorologie quotidienne. Cette application, connue sous le nom de radiosondage, consiste à remplacer, dans l'équipement des ballons-sonde, l'enregistrement

(3) L'exposant  $\mu$  est limité par les diverses conditions imposées à la pente

$$\theta_k = \frac{dP}{dk} = p\mu k^{\mu-1} = \frac{pk}{k^{1-\mu}}$$

de la courbe : la pente  $\theta_1$  en A doit être au plus égale à la pente  $\alpha$  de la droite BB' qui passe en ce point; l'ordonnée à l'origine  $pk^\mu - k(p\mu/k^{1-\mu}) = pk^\mu(1-\mu)$  de la tangente au point d'abscisse  $k$  doit être inférieure aux ordonnées à l'origine  $b$  des droites BB' dont la pente  $\alpha$  est égale à  $\theta_k$ ; enfin, s'il y a des droites BB' de pente  $\alpha$  plus petite que  $\theta_K$ , il faut qu'elles satisfassent  $\alpha K + b \geq pk^\mu$ .



de la température, de la pression et de l'humidité par l'émission automatique de signaux radioélectriques dont la réception ou l'enregistrement faits au sol permettent d'y recueillir instantanément le résultat des mesures faites à bord du petit ballon libre qui emporte l'équipage.

Une radiosonde comporte des instruments de mesure, un émetteur radioélectrique et un dispositif d'envoi automatique de signaux commandés par les instruments de mesure. Le poids total emmené par le ballon est de l'ordre de  $1^{\text{kg}}$  à  $1^{\text{kg}},5$ . Les altitudes atteintes dépassent presque toutes  $15\,000^{\text{m}}$  et ont atteint près de  $30\,000^{\text{m}}$ .

Cette technique nouvelle est née en France en mars 1927 et est due aux travaux de MM. Idrac et Bureau à l'O. N. M., ainsi qu'ils en ont rendu compte à l'Académie dans plusieurs Communications. Développée et mise au point dans les années suivantes, utilisée pour la première fois sur une grande échelle au cours de l'année polaire en 1932-1933, elle a été consacrée en 1937 par le Comité Météorologique International qui a établi le plan du réseau mondial de Stations quotidiennes de radiosondages.

Le radiosondage de l'atmosphère a donc transformé la technique du ballon-sonde en mettant sans délai à la disposition du météorologiste le résultat des mesures de température et d'humidité en altitude. L'aérologie devient ainsi applicable à la prévision du temps et à la protection météorologique de la navigation aérienne.

Toutefois, ce résultat ne sera véritablement atteint que par l'organisation à travers le monde de réseaux quotidiens de radiosondage sur les Continents et sur les Océans, comme on l'a dit plus haut. Le Comité Météorologique International a, dès septembre 1937, établi le plan d'un tel réseau. La réalisation de la part française a été entreprise; en voici les premiers résultats.

a. Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1938, un radiosondage quotidien est exécuté près de Trappes (Seine-et-Oise). Plus de six mois de sondages quotidiens successifs ont été exécutés sans interruption. Les altitudes atteintes s'élèvent haut dans la stratosphère. Pour les six premiers mois de 1938, sur 181 sondages, 163 ont dépassé  $10\,000^{\text{m}}$ ; 94,  $15\,000^{\text{m}}$  et 30,  $20\,000^{\text{m}}$ . La plus haute altitude a été atteinte le 12 avril 1938 ( $28\,900^{\text{m}}$ ).

Les altitudes de la base de la stratosphère se distribuent entre les valeurs extrêmes de  $7\,200^{\text{m}}$  et  $14\,600^{\text{m}}$ . La plus basse température,  $-73^{\circ}$ , a été enregistrée le 21 janvier à  $12\,500^{\text{m}}$  d'altitude.

La température de la base de la stratosphère a subi d'assez grandes variations entre  $-73^{\circ}$  et  $-38^{\circ}$ . Mais le plus intéressant a été l'évolution



de la température d'un jour à l'autre, en fonction du jeu et du déplacement des masses d'air.

b. Mais on a fait davantage. En plus de la station de Trappes, un navire, le *Carimaré*, a été équipé pour des campagnes météorologiques en mer, d'une durée de 3 mois. C'est le premier spécimen des stations météorologiques flottantes qui permettront une protection météorologique complète des traversées aériennes transatlantiques. Il croise aux environs d'une position fixe (1800<sup>km</sup> à l'Ouest des Açores); une station complète de prévision du temps fonctionne à bord jour et nuit; à cet effet une organisation de radio importante lui permet de concentrer toutes les observations des navires et des continents nécessaires à l'établissement des cartes.

En outre, et c'est ici le point important, le *Carimaré* sert de plate-forme à une station de radiosondage.

Après une première campagne en 1937, au cours de laquelle une radiosonde était lancée tous les deux jours, une campagne de près de 3 mois vient de s'achever en 1938, pendant laquelle une radiosonde a été lancée chaque jour. Sur 79 radiosondages, 75 ont dépassé 10000<sup>m</sup>; 66, 15000<sup>m</sup>; 11, 20000<sup>m</sup>.

La latitude étant plus basse, les températures de la stratosphère sont en général plus basses qu'à Paris et son altitude est plus élevée.

La plus basse température a été rencontrée le 4 mai, le 31 mai et le 16 juin ( $-68^{\circ}$ ); la plus élevée a été de  $-51^{\circ}$  le 9 juin. Les altitudes de la base de la stratosphère ont varié de 11000 à 15000<sup>m</sup>.

Ainsi la France, qui avait été la première à entreprendre (en 1927) les expériences qui devaient mener aux radiosondages, reste la première à avoir réalisé le fonctionnement régulier et quotidien de stations de radiosondage sur le Continent et sur l'Océan, et il est inutile d'insister davantage sur la portée scientifique des résultats déjà obtenus, et surtout de ceux que les campagnes du *Carimaré* permettront d'obtenir dans l'avenir.

M. ELIE CARTAN fait hommage à l'Académie de ses *Leçons sur la théorie des Spineurs*. I. *Les Spineurs de l'espace à trois dimensions*. II. *Les Spineurs de l'espace à  $n > 3$  dimensions*. *Les Spineurs en géométrie riemannienne*, d'après des notes recueillies et rédigées par ANDRÉ MERCIER.

M. JULES DRACH adresse un rapport sur le V<sup>e</sup> Congrès international de Mécanique appliquée, qui s'est tenu à Cambridge, Massachusetts, du 12 au 16 septembre 1938.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

ROYAUME DE BELGIQUE. MINISTÈRE DES COLONIES. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi, à l'échelle du 500 000<sup>e</sup>. Feuilles Lusambo (n° 46) et Tshikapa (n° 52); Légende générale (Algemeene Legende) de la même Carte (troisième édition).*

PESANTEUR. — *Mesure précise de l'accélération  $g$  de la chute des corps dans le vide.* Note de M. **AMÉDÉE GUILLET**, présentée par M. Aimé Cotton.

Par des essais variés, effectués à différentes époques depuis 1912 <sup>(1)</sup>, je me suis assuré que l'un quelconque de nos grands établissements publics de métrologie, tous si bien pourvus en chercheurs et en instruments, pourrait aisément déterminer  $g$  à l'aide d'un tube de Newton. On atteindrait ainsi, et sans trop d'efforts, à la précision fournie par le pendule, encore d'un emploi exclusif. Il est d'ailleurs nécessaire qu'une grandeur de l'importance de  $g$  soit mesurée par des méthodes distinctes si l'on veut avoir la certitude d'en posséder la valeur avec une approximation connue.

En partant de la loi de chute  $2h = gt^2$ , on a, pour l'indécision relative sur  $g$ ,

$$\frac{(dg)}{g} = \frac{(dh)}{h} + 2 \frac{(dt)}{t},$$

$(dh)$  et  $(dt)$  étant les indécisions que comportent les techniques employées pour la mesure de  $h$  et de  $t$ .

En un lieu où  $g$  serait égal à 980,96 et aux chutes

$$h = 100 \quad 122,62 \quad 200 \quad 245,26 \quad 275,895 \quad 300 \quad 367,86 \quad 490,48 \text{ cm}$$

---

<sup>(1)</sup> *Société française de Physique*, avril 1914; voir *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1310.



correspondraient les durées de parcours

$$t = 0,4515 \quad 0,5 \quad 0,63846 \quad 0,707 \quad 0,75 \quad 0,781718 \quad 0,8655 \quad 1 \text{ sec.}$$

On voit que, pour une indécision totale de visée de  $12''$  et  $h = 122,62$  cm, l'erreur relative correspondante sur  $g$  différerait peu de  $1/100\,000$ ; pour  $h = 245,26$ ,  $(dg)/g$  serait seulement de l'ordre de  $1/200\,000$ .

Dans mes essais, le mobile S, toujours de forme sphérique, était d'abord fixé à l'aide d'un doigt tiré par un petit ressort, qui, prenant contact sur le mobile S, l'appuyait légèrement contre des pointes mousses très courtes portées par les faces d'une équerre rigide, ou encore contre les faces d'un trièdre tri-rectangle solidaire de l'appareil. Un électro permettait d'attirer le doigt de façon à l'écarter de S qui tombait alors et signalait son arrivée sur un plan disposé à la partie inférieure du tube et que maintenant en contact avec ses appuis deux ressorts successivement actionnés : le premier, très délicat, et le second, plus dur, chargé d'absorber l'énergie cinétique de S. On conçoit aisément comment on peut enregistrer tout à la fois le départ et l'arrivée de S, ainsi que les battements d'un pendule réglé sur l'heure de l'Observatoire.

On a d'abord mesuré  $h$  par un comparateur à réticule micrométrique et règle étalon adjointe, l'armature qui porte toutes les pièces de l'appareil étant hors du tube; puis, à travers des regards ménagés à cet effet, l'armature étant en place dans le tube; on lisait de même à travers des regards appropriés le thermomètre et le baromètre tronqué enfermés dans le tube.

Pour répéter l'expérience de chute sans avoir à ouvrir le tube (et par suite à refaire le vide), celui-ci était porté en son milieu par une suspension à la cardan permettant de le retourner bout pour bout à volonté. Dans un tel retournement, consécutif à une chute, le doigt étant dégagé par attraction de l'électro, un entonnoir récepteur guide la sphère S à l'endroit précis qu'elle doit occuper et où elle est immobilisée dès que l'on coupe le courant de l'électro. Par un nouveau retournement et la mise en verticale du tube, on rétablit les conditions initiales.

Dans d'autres essais, on a relevé par voie photographique les positions extrêmes de S, d'où l'on déduit  $h$ , ainsi que des positions réparties le long de la verticale et répondant à une loi de succession voulue (procédé des trois stations), et cela par rapport à une règle finement divisée le long et près de laquelle tombe S.

Bornons-nous à indiquer que l'appareil photographique tombe aussi du même mouvement que S de façon à éviter tout effet de collimation; il est

guidé par deux gros fils à plomb tendus par des poids qui plongent dans un liquide très visqueux que contiennent deux vases fixes.

Les étincelles condensées ou luminescentes qui illuminent les régions photographiées se produisent au moment où un bras électrode mobile  $b$ , emporté par l'appareil photographique, passe en regard de chacun des bras fixes  $b'$  solidaires d'une tige métallique verticale formant le second pôle, à bras multiples, de cet éclateur composé. Un verre dépoli convenable fixé aussi à  $b$ , s'interpose, en passant, entre l'étincelle et le système: micro-mètre,  $S$ ; on prend les images sur un châssis à mouvement transversal, afin d'éviter toute superposition.

L'erreur de  $(dt)/t$  attachée à la mesure du temps  $(^2)$ , est évaluée en pointant sur un axe  $OX$ , tracé sur une large plaque ou film, par un spot se mouvant suivant la loi

$$x = a \sin \omega t,$$

d'où

$$(dt) = \frac{dx}{a\omega} \frac{1}{\sqrt{1 - x^2/a^2}},$$

soit au passage en  $O$ ,  $x = 0$ ,

$$2 \frac{(dt)_0}{t} = 2 \frac{(dx)}{a 2\pi} \frac{T}{t},$$

d'où pour  $1/200\,000$  une indécision possible de pointé de l'ordre de  $90^\mu$  sur  $O$  pour  $a = 10^{\text{cm}}$ ,  $10T = 1$ .

Des rappels d'images par réflexion totale permettent de simplifier cette technique dont il est impossible d'aborder ici les nombreuses variantes. Il en est de même pour les problèmes auxiliaires qu'elle pose.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Augmentation de la viscosité dans une huile minérale reposée*. Note  $(^1)$  de M. **ANDRÉ MARCELIN**, présentée par M. Jean Perrin.

Des expériences récentes  $(^2)$  ont démontré, dans le cas d'une huile de graissage, qu'il se forme sur les surfaces métalliques baignées par cette

$(^2)$  Voir *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 314.

$(^1)$  Séance du 20 juin 1938.

$(^2)$  TRILLAT et LEPRINCE-RINGUET, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1214; TRILLAT et VAILLE, *ibid.*, 202, 1936, p. 2134.



huile, une couche de molécules actives, certainement polarisées, dont l'épaisseur moyenne correspond à la superposition d'une vingtaine de lits moléculaires. Je me suis proposé de mettre en évidence l'action que doit exercer la présence d'une telle couche sur le mouvement relatif de deux pièces métalliques, en l'espèce, une bille et un plan.

L'appareil que j'ai fait construire à cet effet est, en quelque sorte, un *water-chute*. Une bille d'acier de 15<sup>mm</sup> de diamètre environ, placée en haut d'une pente fortement inclinée, de 20<sup>cm</sup> de longueur, est abandonnée à elle-même par le jeu d'une butée à bascule, avec une vitesse initiale nulle; elle roule dans une rainure, prend de la vitesse, et vient en contact, au bas de la rampe, avec un petit auget de 20<sup>cm</sup> de longueur et de 2<sup>cm</sup> de largeur, dont le fond plat et horizontal est recouvert d'une couche d'huile peu épaisse comparativement aux dimensions de la bille, soit moins de 1<sup>mm</sup>. L'huile freine la marche de la bille et finalement l'arrête. Lorsque l'huile est très fluide, la bille roule dans l'auget suivant toute sa longueur; elle s'arrête, au contraire, lorsque l'huile est plus visqueuse, après quelques centimètres de parcours. La longueur parcourue par la bille dans l'auget peut servir de mesure à la viscosité de l'huile, qui se trouve ainsi exprimée en centimètres de parcours.

Des observations nombreuses m'ont démontré que la viscosité, mesurée de la façon que je viens d'indiquer, n'a pas la même valeur lorsque la couche vient d'être nouvellement formée avec un liquide qui s'est trouvé brassé par le transvasement, ou lorsque cette même couche est formée depuis plusieurs heures.

Le parcours de la bille, dans une couche neuve formée par de l'huile brassée, a une valeur bien déterminée. Le parcours de la bille dans l'huile au repos tend, après une attente suffisamment longue, soit quelques heures, vers une limite, également bien déterminée, et les deux parcours correspondant à l'huile brassée et à l'huile reposée, peuvent différer l'un par rapport à l'autre, de 25 pour 100.

Pour préciser, dans le cas de mes expériences, l'auget était rempli avec 3<sup>cm</sup>,5 d'huile minérale de viscosité moyenne. Le parcours de la bille dans l'auget était de 10<sup>cm</sup> quelques minutes après la formation de la couche. Il tombait à 7,5 après six heures de repos et conservait cette même valeur après plusieurs jours de repos.

Ces observations concordent avec celles de Couette <sup>(2)</sup> sur l'écoule-

---

(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 9<sup>e</sup> série, 21, 1890, p. 489.

ment des liquides visqueux dans des tubes capillaires, observations que M. Woog (\*) cite en faveur de l'hypothèse de l'adsorption de molécules polaires sur les parois des capillaires. Il est surprenant cependant que la couche des molécules adsorbées sur le métal, dont l'épaisseur moyenne est certainement très faible, soit de nature à produire un effet aussi marqué; de nouvelles observations m'ont apporté sur ce sujet des éclaircissements :

En faisant rouler la bille plusieurs fois de suite, de deux en deux minutes, dans la couche reposée, j'ai été surpris de constater que la bille allait de plus en plus loin, et que son parcours dans l'auget, partant de 7,5, atteignait finalement 10<sup>cm</sup> après une vingtaine de passages, mais ne dépassait pas cette longueur. J'interprète cette expérience en comparant la bille à un ballon de foot-ball qu'on ferait rouler dans un champ de blé, et qui, plusieurs fois de suite, repasserait exactement dans le même sillon; les épis s'opposeraient à l'avancement du ballon, puis se coucheraient sur son passage, puis finalement le laisseraient suivre son chemin aussi facilement qu'en champ libre

Dans le cas de la couche d'huile, des épis de molécules polarisées se dresseraient sur le fond métallique de l'auget; ils mettraient plusieurs heures à pousser, mais ils seraient très fragiles, et il suffirait de plusieurs passages de la bille pour les coucher.

D'un point de vue pratique, et en dehors de toute hypothèse, il paraît indispensable, lorsqu'on détermine une viscosité, de préciser si elle se rapporte à un liquide récemment brassé, ou au contraire à un liquide qui aurait séjourné, au repos, dans l'appareil de mesure, pendant plusieurs minutes ou pendant plusieurs heures.

#### PHYSIQUE. — *Micromètre pneumatique différentiel.*

Note de M. GUSTAVE RIBAUD, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour le contrôle des diamètres d'orifices d'écoulement et pour certaines mesures connexes, on a proposé récemment le *micromètre pneumatique*, dans lequel deux orifices sont mis en série sur le même conduit d'écoulement; la pression amont étant réglée à une valeur constante et l'orifice amont maintenu invariable, la mesure de la chute de pression à travers l'orifice aval permet de fixer la valeur du diamètre de ce dernier orifice.

---

(\*) *Contribution à l'étude du graissage*, Paris, 1926.



L'appareil peut être aisément transformé en micromètre et utilisé au contrôle des épaisseurs en disposant la pièce à contrôler à une faible distance en avant de l'orifice de sortie; un faible déplacement de la pièce ou une légère modification de son épaisseur se traduisent par une variation de la pression mesurée.

L'instrument, ainsi conçu, ne permet pas d'atteindre toute la précision que la méthode est susceptible de fournir en raison de la nécessité de mesurer une pression en valeur absolue.

On accroit très notablement cette précision en réalisant un appareil différentiel dont le principe est le suivant. Le fluide qui s'écoule peut emprunter deux circuits comportant chacun deux orifices en série; si les deux orifices amont sont identiques, un manomètre différentiel branché sur les sorties de ces deux orifices restera au zéro à la condition que les deux orifices aval soient eux-mêmes identiques. Toute différence, même faible, entre ces deux orifices entraînera un déséquilibre du manomètre.

L'appareil différentiel ainsi réalisé permet une très grande sensibilité puisque le manomètre différentiel peut être rendu aussi sensible qu'on le désire; d'autre part, la connaissance exacte de la pression d'alimentation n'est pas nécessaire; elle n'influe que sur la sensibilité de la mesure.

Une telle disposition se prête à un contrôle rapide et précis des diamètres d'orifices d'écoulement; elle peut servir également avec succès au contrôle pneumatique des épaisseurs ou à la mesure de très faibles déplacements. Si l'on place deux pièces planes à une même distance des deux orifices de sortie, le manomètre reste au zéro; un faible déplacement de l'une des deux pièces suffit à produire un déplacement de l'index du manomètre différentiel. Il est possible, en utilisant un manomètre à eau à tube incliné comme appareil de zéro, de déceler ainsi des déplacements nettement inférieurs au dixième de micron. La même disposition peut servir au contrôle des différences d'épaisseur d'une pièce en ses divers points.

On remarquera que le montage précédent procède d'un principe tout à fait analogue à celui du pont de Wheatstone en électricité. On peut en étendre l'application à des mesures comparatives de volumes, grandeurs qui jouent ici le rôle d'une capacité en électricité; à cet effet, les deux orifices de sortie sont remplacés par les deux volumes à comparer et l'on crée dans le conduit d'entrée une surpression alternative que l'on obtient, par exemple, avec un piston entraîné par un excentrique.

PHYSIQUE MOLECULAIRE. — *La structure de la molécule  $\text{PCl}_5$  par diffraction des électrons.* Note <sup>(1)</sup> de M. MARCEL ROUAULT, transmise par M. Jean Perrin.

J'ai indiqué <sup>(2)</sup> comment la méthode de diffraction des électrons par un jet gazeux m'a permis d'obtenir la structure stéréochimique de la molécule de tétrabromure de germanium  $\text{GeBr}_4$ .

Le même dispositif expérimental m'a fourni un jet de pentachlorure de phosphore gazeux. Le four était à une température voisine de  $100^\circ$  où la vapeur saturante de  $\text{PCl}_5$  n'est pas dissociée: les électrons diffractés par ce jet donnaient des anneaux très nets avec un courant électronique de 0,5 mA sous 50 kV et un temps de pose variant de  $\frac{1}{25}$  à 1 sec.

J'ai comparé la répartition de l'intensité des électrons diffractés en fonction de l'angle de diffraction avec la répartition théorique calculée pour divers modèles géométriques possibles de la molécule.

L'intensité diffractée par un gaz dont chaque molécule est composée de  $n$  atomes numérotés 1, 2, ...,  $i$ , ...,  $j$ , ...,  $n$  est donnée par la formule

$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin \frac{4\pi l_{ij}s}{4\pi l_{ij}s}}{4\pi l_{ij}s},$$

$s$  est lié à l'angle de diffraction  $\theta$  et à la longueur d'ordre  $\lambda$  des électrons par la relation

$$s = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda},$$

$l_{ij}$  est la distance des atomes numérotés  $i$  et  $j$  dans la molécule;  $f_i$  et  $f_j$ , facteurs de diffusion des atomes  $i$  et  $j$  pour les électrons, sont des fonctions connues de  $s$ .

La fonction  $I$  est en général une fonction toujours rapidement décroissante de  $s$ , ne présentant aucun maximum ni minimum; les photographies et l'écran fluorescent ne montrent que des maxima et minima apparents et il est difficile de comparer directement une courbe théorique et une courbe expérimentale de répartition d'intensité.

<sup>(1)</sup> Séance du 3 octobre 1938.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 51.



Dans le cas de  $\text{PCl}_5$  apparaissent les fonctions  $f_{\text{P}}^2 f_{\text{Cl}}^2$  et  $f_{\text{P}} f_{\text{Cl}}$ . J'ai remarqué que les fonctions  $s^3 f_{\text{P}}^2$ ,  $s^3 f_{\text{Cl}}^2$  et  $s^3 f_{\text{P}} f_{\text{Cl}}$  varient peu avec  $s$ , au moins dans un certain domaine; la fonction  $s^3 I(s)$  est alors voisine d'une somme de fonctions  $k_{ij}(\sin 4\pi l_{ij}s / 4\pi l_{ij}s)$  où les  $k_{ij}$  sont des constantes et présente une suite d'oscillations et il suffit de comparer les abscisses expérimentales et théoriques de chaque maximum ou minimum. De plus  $s^3 f_{\text{P}}^2$ ,  $s^3 f_{\text{Cl}}^2$  et  $s^3 f_{\text{P}} f_{\text{Cl}}$  sont à peu près proportionnelles à  $Z_{\text{P}}^2$ ,  $Z_{\text{Cl}}^2$ ,  $Z_{\text{P}} Z_{\text{Cl}}$  où  $Z_{\text{P}} = 15$  et  $Z_{\text{Cl}} = 17$  sont les numéros atomiques du phosphore et du chlore; on pourra calculer la courbe  $s^3 I(s)$  théorique correspondant à un modèle donné en calculant la courbe

$$\sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin 4\pi l_{ij}s}{4\pi l_{ij}s}$$

et multipliant l'ordonnée de chaque point par  $(s^3 f_{\text{P}}^2 + 5s^3 f_{\text{Cl}}^2 / Z_{\text{P}}^2 + 5Z_{\text{Cl}}^2)$ , c'est-à-dire que l'on peut appliquer la méthode du microphotomètre <sup>(3)</sup> entièrement objective et à l'abri de toute critique théorique en simplifiant beaucoup le calcul des courbes expérimentales et les ramenant à ce qu'ils sont dans la méthode visuelle de Wierl que j'ai rappelée dans ma Note précédente <sup>(2)</sup>.

J'ai supposé pour la molécule  $\text{PCl}_5$  à l'état gazeux la forme d'une bipyramide trigonale, proposée par Moureu, Magat et Wetroff <sup>(4)</sup> pour la molécule du liquide: l'atome P est au centre de cet édifice et les atomes Cl aux cinq sommets. Soient  $l_1$  la distance de l'atome P à chacun des atomes Cl de la base et  $l_2$  sa distance à chacun des deux autres atomes Cl; j'ai calculé les courbes théoriques de diffraction des électrons pour les valeurs suivantes du rapport  $l_2/l_1$ :

$$1, \quad 1,05, \quad 1,1, \quad 1,15, \quad 1,2, \quad 1,25.$$

Les maxima et minima successifs de la courbe expérimentale  $s^3 I(s)$  ont les valeurs moyennes suivantes pour six photographies étudiées:

2° max.	3° min.	3° max.	4° min.	4° max.
0,326	0,424	0,516	0,620	0,721

Les rapports de ces valeurs à la première et la forme de la courbe  $s^3 I(s)$  conduisent à admettre pour  $l_2/l_1$  un nombre compris entre 1,05 et 1,1; nous choisirons 1,07. En comparant avec les valeurs théoriques obtenues

<sup>(3)</sup> L. O. BROCKWAY, *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 1936, p. 254.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 545.

pour  $l_1 = 2,00 \text{ \AA}$ , on trouve

$$l_1 = 2,10 \text{ \AA}, \quad l_2 = 2,25 \text{ \AA}.$$

La distance minima des deux atomes de Cl est alors  $\sqrt{l_1^2 + l_2^2} = 3,08 \text{ \AA}$ .

Elle est égale, aux erreurs d'expérience près, à la distance de deux atomes Cl dans le modèle admis par Pauling et Brockway pour la molécule  $\text{PCl}_3$  <sup>(5)</sup>.

ELECTROCHIMIE. — *Etude des phénomènes électriques qui accompagnent la formation des composés organométalliques du calcium et de l'aluminium.*

Note de M. **PIERRE BRUN**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons étudié <sup>(1)</sup> les phénomènes électriques qui accompagnent la formation des organomagnésiens et des alcoolats métalliques, ces derniers composés pouvant être considérés comme intermédiaires entre les sels d'acides organiques et les organométalliques vrais. Pour confirmer ces observations, nous avons voulu effectuer les mêmes mesures sur d'autres organométalliques. La difficulté que nous avons rencontrée est que la plupart de ces composés peuvent être préparés seulement par voie indirecte. Nous nous sommes donc limité au calcium et à l'aluminium, métaux qui, ainsi que le magnésium, donnent des combinaisons organométalliques par dissolution directe dans un éther halogéné.

Les auteurs qui ont déjà étudié ces dérivés <sup>(2)</sup> ont admis toutefois que le calcium et l'aluminium, à froid, ne réagissent guère sur les bromures mais seulement sur les iodures alcooliques, à la différence du magnésium qui, lui, réagit sur tous les éthers halogénés. Au moyen de la technique qui nous a servi pour l'étude des dérivés de Grignard, nous avons vérifié, en effet, qu'en plongeant une lame de calcium et une de platine dans une solution d'éther halogéné dans l'éther absolu, nous avons des phénomènes électriques presque négligeables avec les bromures, alors qu'avec les iodures nous constatons l'apparition d'un courant et d'une différence de potentiel notables. Dans les mêmes conditions l'aluminium réagit plus lentement encore : avec

<sup>(5)</sup> LINUS PAULING et L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2692.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 315.

<sup>(2)</sup> BECKMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 38, 1905, p. 904; CAHOURS, *Ann. Chim. Phys.*, 58, 1860, p. 20; FAILLEBIN, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 112.



les iodures alcooliques simples il se produit une attaque superficielle qui s'arrête vite et l'on n'observe de phénomènes notables qu'en présence d'iodure de méthylène.

Si nous comparons les vitesses de réaction de ces trois métaux vis-à-vis d'un même composé, l'iodobenzène, par exemple, nous constatons qu'une solution, à la concentration d'une molécule par litre d'éther absolu, donne avec une électrode de magnésium des courants de l'ordre de  $1,6 \times 10^{-6}$  A, alors que ces courants ne dépassent pas  $10^{-7}$  A avec une électrode de calcium et sont encore inférieurs à cette valeur avec une électrode d'aluminium.

Nous pouvons rapprocher cette variation décroissante des propriétés réactionnelles de ces trois métaux, de la variation dans le même ordre des valeurs de leurs potentiels d'ionisation. A. Noyes et A. O. Beckmann<sup>(3)</sup> donnent en effet les nombres suivants pour les potentiels d'ionisation de ces trois métaux, c'est-à-dire pour les énergies nécessaires à l'arrachement d'un électron de valence : pour le magnésium 0,56, pour le calcium 0,45, et pour l'aluminium 0,44, l'unité représentant l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire 13,54 volts ou 312,368 calories par atome-gramme.

En conclusion, nous voyons une fois de plus que la formation des organométalliques se manifeste par l'apparition d'ions dans la solution, l'intensité du courant correspondant, c'est-à-dire le nombre des charges transportées par ces ions allant en diminuant avec l'énergie des liaisons intraatomiques des métaux correspondants.

**ÉLECTROCHIMIE.** — *Sur les réactions d'oxydation au pôle positif dans l'électrolyse par étincelle.* Note de M. **PIERRE DE BECO**, présentée par M. Paul Lebeau.

Divers auteurs<sup>(1)</sup> ont étudié les réactions très particulières d'oxydation et de réduction données au pôle positif par électrolyse par étincelle.

---

<sup>(3)</sup> *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 13, 1927, p. 737; *Chem. Rev.*, 5, 1928, p. 85.

<sup>(1)</sup> GUBKIN, *Wied. Ann.*, 32, 1887, p. 114; MAKOVETSKY, *Z. Elektrochemie*, 17, 1911, p. 217; BRAUNBEK, *Z. Physik*, 91, 1934, p. 184; KLEMENC et HABER, *Z. Elektrochemie*, 20, 1914, p. 485; KLEMENC et HOHN, *Z. Phys. Chem.*, A, 154, 1931 p. 385, et A, 165, 1933, p. 343; KLEMENC et KANTOR, *ibid.*, B, 27, 1933, p. 359; KLEMENC et EDER, *ibid.*, A, 179, 1937, p. 1.

Nous avons étudié systématiquement, pour des solutions aqueuses de sels métalliques, l'influence des anions, du pH et de l'atmosphère gazeuse en contact avec la solution sur le rendement des produits d'oxydation formés au pôle positif.

Nous avons dosé l'eau oxygénée directement au permanganate et déterminé l'oxydation totale par l'emploi d'un réducteur approprié et dosage en retour au permanganate.

Nous avons déjà décrit <sup>(2)</sup> l'appareillage adopté. Pour rendre les essais comparables nous arrêtons les électrolyses après passage du même nombre de coulombs, l'intensité étant toujours maintenue à 40 mA et la température de la solution ne dépassant pas 10°. Les essais s'effectuaient dans des atmosphères soit d'oxygène soit d'hydrogène.

Nous conservons ici la définition faradique du rendement, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte exprimée en faradays et la quantité de produits d'oxydation recueillie exprimée en équivalents-grammes.

Voici les résultats obtenus :

Nature du sel.	Molarité.	pH au début de l'électrolyse.	Atmosphère en contact.	Rendement en H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .	Rendement en O <sup>2</sup> total.
				%	%
SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> .....	N/10	7	{ H <sup>2</sup>	140	140
			{ O <sup>2</sup>	210	210
NO <sup>3</sup> K.....	N/10	7	{ H <sup>2</sup>	140	140
			{ O <sup>2</sup>	210	210
PO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> K.....	N/10	4,8	O <sup>2</sup>	220	220
CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> Na...	N/10	8	{ H <sup>2</sup>	>120	>120
			{ O <sup>2</sup>	>220	>220
ClNa.....	N/10	7	{ H <sup>2</sup>	80	80
			{ O <sup>2</sup>	90	90
PO <sup>4</sup> HK <sup>2</sup> .....	3N	9	O <sup>2</sup>	125	125
B <sup>4</sup> O <sup>7</sup> Na <sup>2</sup> .....	N/10	9,5	O <sup>2</sup>	95	95
(OH) <sup>2</sup> Ba.....	N/10	13	O <sup>2</sup>	10	10

Ces résultats montrent que, dans tous les cas d'électrolyse par étincelle des solutions de sels métalliques, il n'y a pas formation de peroxyde, mais d'eau oxygénée.

D'autre part, au point de vue du rendement en eau oxygénée, on peut distinguer trois catégories de sels :

1° Sulfates, nitrates, acétates, phosphates monobasiques : ces sels

(2) JOLIBOIS et DE BECO, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1496.



donnent, dans les conditions de nos expériences, un rendement en eau oxygénée de l'ordre de 210 pour 100 dans l'oxygène et de 140 pour 100 dans l'hydrogène. Les anions de ces sels n'ont donc pas d'influence sur le rendement. Klemenc et Kantor (<sup>3</sup>) ont montré de même que dans l'électrolyse des sulfates les cathions en dehors du cation  $H^+$  (acidité) n'influençaient pas le rendement.

2° Chlorures alcalins conduisant à un rendement beaucoup plus faible en eau oxygénée. Ceci est dû à l'instabilité de l'eau oxygénée en présence d'acides halogénés.

3° Sels dont la solution garde un pH supérieur à 7 : le rendement de ces derniers en eau oxygénée est d'autant plus faible que le pH est plus élevé. En particulier, alors que la baryte fournit normalement avec l'eau oxygénée des composés peroxydés stables, ici, au contraire, l'oxydation est presque nulle.

On voit donc que dans l'électrolyse par étincelle des solutions aqueuses de sels métalliques, d'une part il n'y a pas formation de peroxyde, mais d'eau oxygénée, et d'autre part le pH de la solution influe fortement sur le rendement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée de la couleur visible et ultraviolette des oxydes minéraux et de leurs hydroxydes et hydrates.* Note (1) de M. ALAIN BERTON, transmise par M. Georges Urbain.

Quelques auteurs (2) ont observé que, sous l'influence de l'eau d'hydratation ou de l'eau de constitution, les bandes visibles et ultraviolettes d'absorption de sels minéraux, à l'état solide, se trouvent déplacées vers les grandes fréquences. Ce phénomène semble général. Nous l'avons vérifié pour de nombreux sels. Il s'observe aussi pour les composés que forment avec l'eau les oxydes minéraux. Cela nous a permis incidemment de préciser l'existence et la constitution d'hydroxydes et d'hydrates d'oxydes minéraux assez mal définis. Remarquons d'ailleurs ici que les

---

(3) *Z. Phys. Chem.*, B, 27, 1935, p. 368.

(1) Séance du 5 septembre 1938.

(2) Notamment G. URBAIN et SÉNÉCHAL, *Introduction à la Chimie des Complexes*, Paris, 1913; LEY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 173, 1928, p. 287; DATTA, *Phil. Mag.*, 20, 1935, p. 1121.

hydroxydes sont moins absorbants dans le visible que leurs oxydes; ils présentent une couleur plus *claire* que ceux-ci; ils sont même généralement blancs.

L'examen des bandes d'absorption a été faite au moyen des spectres d'absorption par réflexion <sup>(3)</sup>.

Les valeurs en angströms données dans le tableau suivant correspondent aux limites, du côté des plus grandes longueurs d'onde, des bandes continues d'absorption dans l'ultraviolet.

Oxydes.	Couleur visible et ultraviolette.	Hydroxydes et hydrates d'oxydes.	Couleur visible et ultraviolette.
$B^2O^3$ .....	blanc; 2500 Å	$BO^2H^2$ .....	blanc; au delà de 2400 Å
$Na^2O^2$ .....	blanc jaunâtre; 4000 Å	$Na^2O^2 \cdot 2H^2O$ .....	blanc; 3500 Å
		$Na^2O^2 \cdot 8H^2O$ .....	blanc; 3550 Å
$Cr^2O^3$ .....	vert noir; absorbe tout U-V	$Cr^2O^3 \cdot 2H^2O$ .....	vert émeraude; 3625 Å et minim d'abs. à 3725 Å; limite de la bande abs. visible, du côté de courtes λ : 3980 Å
		<small>vert Guignet</small>	
		$Cr^2O^3 \cdot nH^2O$ .....	vert; 2900 Å et minim. d'abs. à 3475 Å; limite de la bande abs. visible, du côté des courtes λ : 3650 Å. L'allure générale du spectre se rapproche de celle des spectres de sels de chromi hexahydrine, indiquant comme très plausible la formule $[Cr(H_2O)_6](OH)_3$
$CoO$ .....	noir; absorbe tout U-V	$Co(OH)^2$ .....	rose; 2950 Å
$NiO$ .....	vert noir; absorbe tout U-V	$Ni(OH)^2$ .....	vert pomme; 2600 Å
$CuO$ .....	noir; absorbe tout U-V	$Cu(OH)^2$ .....	bleu; 3950 Å
$CdO$ .....	brun; absorbe tout U-V	$Cd(OH)^2$ .....	blanc; 2980 Å
$ZnO$ .....	blanc; 3825 Å	$Zn(OH)^2$ .....	blanc; au delà de 2500 Å
$TiO^2$ .....	blanc; 3970 Å	$(TiO^2 \cdot H^2O)$ .....	blanc; l'action de l'eau à 15° ou à l'ébullition sur $TiCl^3$ ne conduit qu'à des substances présentant le spectre de $TiO^2$ <small>(rutile)</small>
<small>rutile</small>		<small>acide métatitanique</small>	
		$TiO^2 \cdot 2H^2O$ .....	blanc; le précipité obtenu par action d'un alcali sur $TiCl^3$ en solution aq. donne par contre un spectre différent de celui de $TiO^2$ . La limite de la bande continue d'abs. est 3500 Å
		<small>acide orthotitanique</small>	

(3) M. BILLY et A. BERTON, *Comptes rendus*, 206, 1928, p. 1631 et 1958.



Oxydes.	Couleur visible et ultraviolette.	Hydroxydes et hydrates d'oxydes.	Couleur visible et ultraviolette.
<b>SnO<sup>2</sup></b> ..... <small>assitérite</small>	blanc; 3320 Å	(Acide α-stannique)...	blanc; SnCl <sup>4</sup> en sol. aq.+AmOH; fraîchement précipité (gel), 2900 Å; après 1 heure, filtré et lavé, 2900 Å; après 5 heures, 3320 Å; soit la limite corres- pondant à SnO <sup>2</sup> (*)
		(Acide β-stannique ou ac. pentastannique)...	blanc; NO <sup>3</sup> H conc. et chaud+Sn, 3320 Å; soit la limite corres- pondant à SnO <sup>2</sup>
<b>Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup></b> .....	{ blanc; valentinite 3725 Å { blanc; sénarmontite 3000 Å	(Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ·nH <sup>2</sup> O) .....	blanc; sol. aq. de tartrate double de Sb et K+HCl ou CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> ou NH <sup>4</sup> OH à chaud, 3000; soit la limite de bande correspon- dant à Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (sénarmontite)
<b>Nd<sup>2</sup>O<sup>3</sup></b> .....	bleu gris; 2925 Å	<b>Nd(OH)<sup>3</sup></b> .....	mauve; au delà de 2500 Å
Bandes fines de <b>Nd</b> .	3650 Å et 3575 Å	Bandes fines de <b>Nd</b> ...	3575 Å et 3500 Å
<b>Sm<sup>2</sup>O<sup>3</sup></b> .....	jaune pâle; 2620 Å	<b>Sm(OH)<sup>3</sup></b> .....	blanc jaunâtre; au delà de 2500 Å
Bandes fines de <b>Sm</b> .	4075-3780-3650-3460	Bandes fines de <b>Sm</b> ...	4070-3760-3620-3450
<b>PbO</b> .....	jaune; absorbe tout U-V	<b>PbOPb(OH)<sup>2</sup></b> .....	blanc; 3450 Å
<b>Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup></b> .....	jaune; 4360 Å	<b>Bi(OH)<sup>3</sup></b> .....	blanc; précip. par NaOH, 3900 Å

(\*) La plus grande partie du produit se trouverait donc, 5 heures après sa préparation, sous forme de SnO<sup>2</sup> et d'eau libres, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au moyen des spectres de diffraction des rayons X (\*), des spectres d'interférence (\*\*) et des mesures de susceptibilité magnétique (°).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la densité des verres par la règle d'additivité.* Note de MM. **PAUL BARY** et **JEAN HERBERT**, présentée par M. Georges Urbain.

On sait depuis longtemps que la règle d'additivité des volumes de tous les composants qui entrent dans un verre ne permet pas d'obtenir correctement le volume total du verre et qu'on ne peut en déduire la densité sans commettre des erreurs qui atteignent parfois 15 pour 100.

(\*) YAMADA, *J. Chem. Soc. Japan*, 44, 1923, p. 210; POSNJAK, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1073; FORSTER, *Phys. Zeit.*, 28, 1927, p. 151.

(\*\*) GUTHRIE, *Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 1232.

(°) PASCAL, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1063.

D'autre part, les corps, tels que la silice, qui existent sous les deux états, cristallin et amorphe, ont des densités différentes suivant qu'elles sont prises sous l'un ou l'autre état. La silice à l'état de quartz a une densité de 2,65 et amorphe de 2,20.

Si l'on applique au calcul de la densité la valeur 2,65 (quartz), on obtient des densités de verre trop élevées, alors que si l'on utilise la valeur 2,20 (amorphe) on trouve des densités trop faibles.

En se basant sur l'hypothèse, émise autrefois par l'un de nous, que le verre doit être considéré comme une gelée formée de silicates alcalins dissous dans les polysilicates alcalino-terreux, on est conduit à la conclusion que la silice des verres se trouve sous deux formes distinctes : une partie cristalloïdale et l'autre vitreuse. Il convient donc d'appliquer à chacune d'elles la densité correspondante.

Pour vérifier l'exactitude de ce raisonnement, nous avons appliqué ce mode de calcul à quatre verres différents, qui ont été analysés et dont les densités ont été déterminées. Voici les résultats obtenus :

N°.	Composition centésimale					Densité		Différence	
	SiO <sub>2</sub> .	Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub> .	PbO.	CaO.	Na <sup>2</sup> O.	mesurée (m).	calculée (c).	m—c.	%.
I.....	73,7	—	—	14,8	11,5	2,485	2,484	+0,001	0,04
II.....	70,0	—	—	17,35	12,65	2,554	2,535	+0,019	0,7
III.....	74,5	1,35	—	6,70	17,45	2,461	2,435	+0,026	1,2
IV.....	68,65	0,98	1,72	7,47	20,36	2,530	2,540	-0,01	0,4

En calculant pour d'autres verres calco-sodiques de compositions connues, au nombre de douze, étudiés par Peedle (*Journ. Glass Techn.*, 1920, p. 23), appartenant aux séries 163 et 165 de cet auteur, nous avons trouvé entre les densités mesurées et celles calculées des différences comprises entre 0,4 pour 100 et 2 pour 100 et elles sont positives dans 11 des verres sur 12.

Il semble donc que le mode de calcul employé comporte une petite erreur systématique qui peut provenir de ce qu'il n'est pas tenu compte de la contraction toujours observée dans les dissolutions ordinaires comme dans le gonflement des gelées.

Dans le cas des verres magnésiens-sodiques, le calcul appliqué à 11 de ces verres donne la densité à 1 pour 100 près en moyenne. Douze autres verres calco-potassiques (167 et 168 de Peedle) ont donné des écarts moyens de 1,5 pour 100. Il en est de même de 3 verres au bore (sans silice) dont les densités calculées ont été trouvées en accord avec la mesure



à moins de 1 pour 100, ainsi que dans les verres silico-borates industriels qui conduisent à des erreurs comprises entre 0,6 et 0,1 pour 100.

Les erreurs ainsi trouvées par le calcul peuvent être attribuées pour une part plus ou moins grande à celles provenant de l'analyse des verres, mais aussi au degré de recuisson que ces verres ont subi avant la mesure de densité. On sait que des erreurs de 0,2 à 0,6 pour 100 peuvent être observées de ce fait.

Les verres contenant une forte proportion d'alumine donnent, au contraire des exemples précédents, des écarts relativement considérables, quand on applique à l'alumine sa densité à l'état cristallisé qui est voisine de 4. Il faut pour retrouver des densités calculées correctes admettre que, dans les verres, sa densité est de 2,60. Cette valeur est celle que l'on peut déduire du volume qu'occupe l'alumine dans les feldspaths cristallisés. De cette observation, on peut conclure que l'alumine existe dans les verres à l'état d'alumino-silicate simple et n'intervient pas dans la partie colloïdale de ceux-ci.

Un Mémoire plus détaillé paraîtra prochainement dans un autre périodique.

L'intérêt que peuvent présenter ces résultats réside non seulement d'un calcul plus approché des densités, mais surtout de ce qu'il permet de juger le rôle rempli par chacun des oxydes rentrant dans la composition des verres en donnant ainsi des notions plus complètes sur leur structure.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante de sédimentation à l'aide d'ultracentrifugeuses sans système d'observation.* Note <sup>(1)</sup> de M. **MLADEN PAIĆ**, présentée par M. Georges Urbain.

Pour trouver la constante de sédimentation d'un corps, à l'aide de centrifugeuses sans système d'observation, il faut analyser la solution avant et après la centrifugation, pour fixer les concentrations correspondantes  $c_0$  et  $c_T$ . Le rapport  $c_T/c_0$  a pu être exprimé en fonction du temps de centrifugation  $T$ , de la vitesse angulaire  $\omega$ , du rayon  $R$  de la centrifugeuse et de la hauteur  $h$  du liquide, pour deux modes de centrifugation différents. Ces deux modes se rapportent à l'absence ou à la présence de perturbations

---

(<sup>1</sup>) Séance du 3 octobre 1938.

pendant la centrifugation. La diffusion est supposée négligeable par rapport à la vitesse de sédimentation.

Pour le cas où la centrifugation se fait sans aucune perturbation (Svedberg et Rinde, 1924; Elford, 1936), on arrive à la formule

$$(1) \quad \frac{c_T}{c_0} = 1 - \frac{R}{h} (1 - e^{-k\omega^2 T}),$$

tandis que l'expression

$$(2) \quad \frac{c_T}{c_0} = e^{-\frac{R}{h} \omega^2 h T}$$

s'applique dans le cas, défini par Bechhold et Schlesinger (1931), où les perturbations sont suffisantes pour égaliser, au cours de la centrifugation, les différences de concentration, mais ne suffisent pas pour remettre en solution les particules ayant atteint le fond du tube de centrifugation. Dans ces formules,  $k$  est la constante de sédimentation que l'on rapporte d'habitude à la sédimentation dans l'eau à 20°C., suivant l'équation

$$s = \frac{dx}{dT} \frac{1}{\omega^2 x} \frac{\eta_m(1 - V\rho_0)}{\eta_0(1 - V\rho_m)} = k \frac{\eta_m(1 - V\rho_0)}{\eta_0(1 - V\rho_m)},$$

où  $x$  représente la distance entre la particule et l'axe de rotation,  $\eta_m$  et  $\rho_m$  respectivement la viscosité et la densité du milieu de sédimentation,  $\eta_0$  et  $\rho_0$  les valeurs correspondantes de l'eau à 20°C. et  $V$  le volume spécifique du corps que l'on centrifuge.

En introduisant dans cette expression la valeur de  $k$ , tirée de l'équation (1), on obtient, pour la centrifugation sans perturbations,

$$s = - \frac{\eta_m(1 - V\rho_0)}{\eta_0(1 - V\rho_m)} \frac{1}{\omega^2 T} \ln \left[ 1 - \frac{h}{R} \left( 1 - \frac{c_T}{c_0} \right) \right].$$

Pour la centrifugation avec perturbations idéales on obtient, à l'aide de l'équation (2),

$$s = - \frac{\eta_m(1 - V\rho_0)}{\eta_0(1 - V\rho_m)} \frac{h}{\omega^2 R T} \ln \frac{c_T}{c_0}.$$

La détermination de la valeur *absolue* de  $s$  nécessite donc la connaissance du *mode* de centrifugation. Celui-ci est en général très mal défini. Cette incertitude peut être évitée par la détermination *relative* de la constante de sédimentation.

Soient  $s$  et  $s'$  les constantes de sédimentation de deux corps. Leur rapport



est alors, suivant le mode de centrifugation,

$$\frac{s}{s'} = \frac{T' \omega'^2 \log \left[ 1 - \frac{h}{R} \left( 1 - \frac{c_T}{c_0} \right) \right]}{T \omega^2 \log \left[ 1 - \frac{h}{R} \left( 1 - \frac{c'_T}{c'_0} \right) \right]} \varphi$$

ou

$$\frac{s}{s'} = \frac{T' \omega'^2 \log \frac{c_T}{c_0}}{T \omega^2 \log \frac{c'_T}{c'_0}} \varphi,$$

le facteur  $\varphi$  correspondant à l'expression

$$\varphi = \frac{(1 - V \rho_0)(1 - V' \rho_m)}{(1 - V \rho_m)(1 - V' \rho_0)}.$$

Pour les corps tels que les protéides, dont les volumes spécifiques  $V$  et  $V'$  sont très voisins, la valeur de  $\varphi$  s'approche de l'unité et peut être négligée.

En centrifugeant un mélange de deux corps pendant le temps  $T$  on obtient pour le rapport  $s/s'$  une formule pour chaque mode de centrifugation

$$\frac{s}{s'} = \frac{\log \left[ 1 - \frac{h}{R} \left( 1 - \frac{c_T}{c_0} \right) \right]}{\log \left[ 1 - \frac{h}{R} \left( 1 - \frac{c'_T}{c'_0} \right) \right]} \varphi$$

et

$$\frac{s}{s'} = \frac{\log \frac{c_T}{c_0}}{\log \frac{c'_T}{c'_0}} \varphi.$$

Par contre, en déterminant, pour une vitesse de rotation  $\omega$  donnée, les temps de centrifugation  $T$  et  $T'$  pour lesquels  $c_T/c_0$  est égal à  $c'_T/c'_0$ , on arrive à *une seule relation simple*

$$(3) \quad \frac{s}{s'} = \frac{T'}{T} \varphi,$$

*indépendante de tout mode de centrifugation.*

Cette relation reste valable si une partie du dépôt passe dans le liquide surnageant au moment de l'arrêt de la centrifugeuse. Elle permet de déterminer la valeur absolue de  $s$ , si celle de  $s'$  est connue, sans que l'on connaisse la vitesse absolue de rotation, le rayon de la centrifugeuse, la forme et les dimensions des tubes ou coupelles utilisés pour la centrifugation.

Toutefois, dans le cas où la centrifugeuse n'atteint pas rapidement la vitesse voulue et ne peut pas être rapidement arrêtée, il faut apporter une correction au temps de centrifugation  $T$  et  $T'$ . Cette correction, le plus souvent négligeable, est toujours facile à calculer.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la solubilité de quelques sels d'argent peu solubles.*

Note de M. CHARLES BEDL, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons indiqué <sup>(1)</sup> une méthode de détermination de la solubilité dans leur milieu de précipitation des électrolytes peu solubles : nous l'avons appliquée au cas du chlorure d'argent. Depuis nous avons étendu nos recherches au bromure et à l'iodure de ce métal.

La solubilité du bromure d'argent est du même ordre de grandeur que celle du chlorure. En faisant réagir de l'acide bromhydrique avec de l'hydrate d'argent on la trouve, en effet, égale à  $3,57 \cdot 10^{-4}$  gramme par litre. La présence de différents composés n'accroît que peu la solubilité, ainsi que le montrent les résultats ci-dessous :

Substances réagissantes (N/1000).	Produit soluble formé et quantités ajoutées (en g.).	Solubilité de Br Ag (en g/l).
Br K + NO <sup>3</sup> Ag.....	NO <sup>3</sup> K	$4,05 \cdot 10^{-4}$
	5,82.10 <sup>-4</sup>	4,38
	252,25	4,70
Br Li + NO <sup>3</sup> Ag.....	NO <sup>3</sup> Li	3,92
	4,13	4,00
	102,75	4,18
Br <sup>2</sup> Ba + NO <sup>3</sup> Ag.....	(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ba	3,96
	8,23	4,02
	216,03	4,19
Br <sup>2</sup> Mn + NO <sup>3</sup> Ag.....	(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Mn	3,89
	5,37	4,00
	134,25	4,17
Br H + NO <sup>3</sup> Ag.....	NO <sup>3</sup> H	3,89
	20,16	4,02
	80,48	4,15
Br H + SO <sup>4</sup> Ag <sup>2</sup> .....	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	3,86
	5,88	3,93
	45,08	4,05

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1651.



Toutefois les sels mercuriques augmentent sensiblement la solubilité et cela proportionnellement à la quantité de sel mercurique en présence.

Substances réagissantes (N/1000).	Produit soluble formé et quantités ajoutées (en g.).	Solubilité de Br Ag (en g/l).
$\text{Br}^2\text{Hg} + \text{NO}^3\text{Ag} \dots$	$(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$
	3,56. $10^{-4}$	10,59
	7,12	20,62
	14,24	41,02
	42,72	121,68
$\text{Br}^2\text{Hg} + \text{SO}^4\text{Ag}^2 \dots$	$\text{SO}^4\text{Hg}$	4,02
	3,10	4,76
	6,20	7,20
	12,43	10,72
	24,86	15,82
	74,00	23,91

Ces résultats confirment l'existence de combinaisons entre le bromure d'argent et les sels mercuriques, comme cela avait déjà été admis antérieurement par Morse <sup>(2)</sup> dans le cas du bromure d'argent et de l'azotate mercurique.

La solubilité de l'iodure d'argent s'est révélée dix fois supérieure à celle indiquée par les divers auteurs qui l'ont déterminée à partir du sel préalablement précipité. La quantité d'iodure d'argent dissoute ne variant pas sensiblement, si l'on opère en présence d'un excès du composé soluble, qui se forme au cours de la réaction de double décomposition, on ne peut envisager la formation d'un complexe.

Substances réagissantes (N/1000).	Produit soluble formé et quantités ajoutées (en g.).	Solubilité de I Ag (en g/l).
IH + OH Ag .....	$\text{OH}^2$	$3,46 \cdot 10^{-5}$
	IK + OH Ag .....	3,36
IH + $\text{SO}^4\text{Ag}^2$ .....	0,16. $10^{-4}$	3,80
	2,80	4,14
	$\text{SO}^4\text{H}^2$	3,60
	0,36	3,75
IH + $\text{NO}^3\text{Ag}$ .....	9,18	4,34
	$\text{NO}^3\text{H}$	3,52
	1,76	3,64
	11,81	4,34

(<sup>2</sup>) *Ztschr. physik. Chem.*, 41, 1902, p. 709.

Substances réagissantes (N/1000).	Produit soluble formé et quantités ajoutées (en g.).	Solubilité de IAg (en g/l).
IK + NO <sup>3</sup> Ag.....	NO <sup>3</sup> K	3,68.10 <sup>-3</sup>
	2,52.10 <sup>-4</sup>	3,97
	25,25	5,87
ILi + NO <sup>3</sup> Ag.....	NO <sup>3</sup> Li	3,91
	0,52	4,14
	13,82	5,32
I <sup>2</sup> Ba + NO <sup>3</sup> Ag.....	(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ba	3,60
	5,44	3,76
	26,10	3,83
I <sup>2</sup> Mn + NO <sup>3</sup> Ag.....	(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Mn	3,68
	0,71	3,91
	17,90	4,62

La variation de la solubilité des sels halogénés d'argent en fonction de la température est évaluée en étudiant l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique sur l'hydrate d'argent en milieu aqueux.

Température.	Solubilité en gramme par litre de		
	ClAg.	BaAg.	IAg.
20.....	1,4.10 <sup>-3</sup>	3,5.10 <sup>-3</sup>	3,4.10 <sup>-3</sup>
40.....	5,4	6,6	6,0
60.....	8,5	11,2	9,4
80.....	13,4	18,4	13,7

En résumé, la méthode que nous avons employée permet de déterminer la solubilité des électrolytes peu solubles, qui se forment au cours de réactions de double décomposition et elle fournit, en outre, d'utiles indications sur la production de complexes.

#### CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un phosphure de lithium.*

Note de M. CLAUDE LEGOUX, présentée par M. Paul Lebeau.

L'étude du système phosphore-lithium ne semble pas avoir été jusqu'ici l'objet de recherches d'ordre quantitatif.

Moissan (1) mentionne toutefois, sans proposer de formule, l'existence d'un phosphure qui serait obtenu par combustion du carbure C<sup>2</sup>Li<sup>2</sup> dans la vapeur de phosphore. Accessoirement, dans une étude générale sur les

(1) *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 362.

métaux ammoniums, il signale que le phosphore rouge réagit sur les solutions de lithium dans l'ammoniac liquide <sup>(2)</sup>.

Les procédés de préparation décrits pour obtenir des phosphures alcalins définis, sont les suivants : action directe du phosphore sur le métal <sup>(3)</sup>, action du phosphore rouge <sup>(4)</sup> ou de l'hydrogène phosphoré <sup>(5)</sup> sur les métaux en solution dans l'ammoniac liquide. C'est cette dernière méthode que nous appliquons au lithium.

Le métal que nous utilisons a une teneur en lithium comprise entre 97,1 et 98,7 pour 100. Il contient du sodium et du potassium. Nous avons décelé en outre des traces de fer, d'aluminium et de chlorures.

Le métal pesé est introduit dans un tube susceptible d'être refroidi à  $-80^{\circ}$  et dans lequel on fait le vide. On condense un volume connu de gaz ammoniac sec. En faisant barboter à saturation une quantité déterminée d'hydrogène phosphoré pur dans la liqueur bleue obtenue, celle-ci se décolore brusquement et devient limpide, conservant une teinte à peine jaunâtre. On laisse la température s'élever lentement à  $0^{\circ}$ , puis on tire à la trompe jusqu'à établissement d'une tension fixe correspondant à un début de décomposition du produit formé. Tous les gaz dégagés sont recueillis, leur volume est mesuré et leur analyse est faite en absorbant l'ammoniac par l'acide sulfurique dilué au dixième et l'hydrogène phosphoré par le chlorure cuivreux chlorhydrique. Le résidu gazeux non absorbable est constitué par de l'hydrogène.

Dans les conditions que nous venons de préciser, un atome de lithium fixé une molécule d'hydrogène phosphoré et quatre molécules d'ammoniac. Une demi-molécule d'hydrogène a été dégagée.

Molécules....		H <sup>2</sup> dégagées.	PH <sup>3</sup> fixées.		NH <sup>3</sup> fixées.
Expér.	Théorie....		(a).	(b).	
		0,5.	1.	1.	4.
1.....		0,53	1,02	1,01	3,98
2.....		0,53	0,98	0,94	3,95
3.....		0,52	0,99	0,99	4,07
4.....		0,53	1,03	0,99	3,95

(a) Calculé par différence entre les gaz introduits et les gaz-extraits.

(b) Dégagé par action de l'eau dans le vide.

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 685.

(3) HACKSPILL et BOSSUET, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 209.

(4) HUGOT, *Comptes rendus*, 121, 1895, p. 206; 126, 1898, p. 1719.

(5) JOANNIS, *Comptes rendus*, 119, 1894, p. 558; *Ann. Chim. Phys.*, 8<sup>e</sup> série, 7, 1906, p. 105.



Ces résultats peuvent être interprétés par l'équation



Ce phosphure  $\text{PH}^2\text{Li} \cdot 4\text{NH}^3$  se présente sous l'aspect d'une poudre blanche microcristalline. Un examen entre nicols croisés révèle une structure cubique.

L'action de l'eau peut être représentée par l'équation



Elle se vérifie quantitativement lorsque l'on traite un poids donné de ce phosphure ammoniacal par l'eau privée d'air et sous vide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tritylation de l' $\alpha$ -l-sorbose*. Note de M<sup>me</sup> YVONNE KHOUVINE et M. FRANÇOIS VALENTIN, présentée par M. Gabriel Bertrand.

On emploie souvent pour étudier la structure des oses le chlorure de triphénylméthyle (chlorure de trityle) qui éthérifie de préférence les fonctions alcooliques primaires. Les éthers de trityle, après acétylation des groupes alcooliques secondaires, cristallisent facilement. Cela permet l'identification de dérivés qui n'auraient aucune tendance à cristalliser. En outre, comme le radical trityle se détache aisément, la fonction alcool primaire devient seule libre et peut, seule, être transformée.

Il nous a semblé utile de nous servir du chlorure de trityle dans l'étude de la structure de l' $\alpha$ -l-sorbose, pour obtenir des corps à fonctions alcooliques primaires libres, corps partiellement acétylés ou partiellement acétylés et acétonisés. Nous avons également cherché à séparer, dans un sirop de monoacétonesorboses furanique et pyranique, le furanose du pyranose et nous avons enfin tritylé le diacétonesorbofuranose.

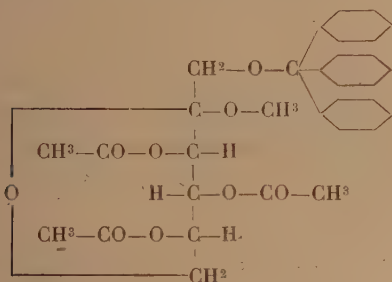
Nous avons tritylé, puis acétylé dans la pyridine sèche, suivant les méthodes générales, et nous avons détritylé par  $\text{CH}^3\text{COOH}$  saturé de  $\text{HBr}$ . Le détail de nos techniques sera publié dans un autre Mémoire et l'on ne trouvera ci-après que la liste des corps que nous avons préparés. Notons toutefois que, si à partir des mélanges sirupeux de monoacétonesorboses, on obtient effectivement la quantité prévue de monoacétonesorbofuranose, on n'obtient en revanche le monoacétonesorbofuranose qu'avec de très

mauvais rendements. Il semble que les sirops contiennent plusieurs formes de monoacétonesorbofuranoses :

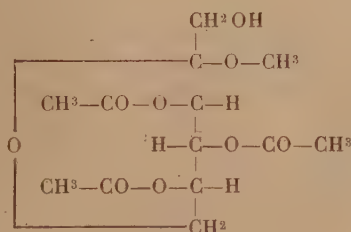
1° Nous avons tritylé, puis acétylé l' $\alpha$ -*l*-méthylsorboside. Après recristallisation dans l'alcool absolu additionné d'un peu de benzène, nous avons obtenu, avec un rendement de 50 pour 100, le 1-trityl-3.4.5-triacétyl- $\alpha$ -*l*-méthylsorboside (I), soluble dans  $C^6H^6$ ,  $CHCl^3$  et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool absolu, mais insoluble dans l'eau. P. F. au bloc Maquenne + 185°;  $[\alpha]_{578}^{20} + 76^{\circ}8$  ( $C^6H^6$ ,  $c = 2$ ,  $l = 4$ ) et + 56°2 ( $CHCl^3$ ,  $c = 1,33$ ,  $l = 4$ ).

*Analyse.* —  $C^{32}H^{34}O^9$  (Mol. 562,27), calculé C % 68,29; H % 6,09; trouvé C % 67,8; H % 6,4.

2° Nous avons détritylé le 1-trityl-3.4.5-triacétyl- $\alpha$ -*l*-méthylsorboside. Après recristallisation dans un mélange (4/1) d'éther de pétrole et d'éther, nous avons obtenu, avec un rendement de 30 pour 100, le 3.4.5-triacétyl- $\alpha$ -*l*-méthylsorboside (II) soluble dans les solvants organiques usuels et dans l'eau. P. F. au bloc Maquenne + 81°.



(I). 1-Trityl-3.4.5-triacétyl- $\alpha$ -*l*-méthylsorboside



(II). 3.4.5-Triacétyl- $\alpha$ -*l*-méthylsorboside

$[\alpha]_{578}^{20} - 70^{\circ}9$  ( $C^6H^6$ ,  $c = 1,33$ ,  $l = 4$ ) et  $-56^{\circ}2$  ( $CH^3OH$ ,  $c = 1,33$ ,  $l = 4$ ).

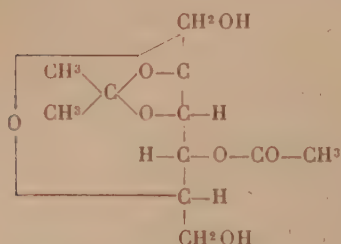
*Analyse.* —  $C^{32}H^{30}O^9$  (Mol. 320,16), calculé C % 48,72; H % 6,29; trouvé C % 48,6; H % 6,3.

3° Nous avons tritylé puis acétylé le 2.3-monoacétone-4-acétyl- $\alpha$ -*l*-sorbofuranose déjà préparé par Ohle (<sup>1</sup>). Après détritylation nous avons fait recristalliser, dans un mélange à parties égales d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle, le 2.3-monoacétone-4-acétyl- $\alpha$ -*l*-sorbofuranose (III) avec un rendement de 70 pour 100. Ce dérivé est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, sauf dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

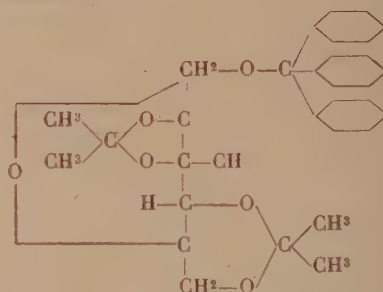
(<sup>1</sup>) *Ber. d. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 568.

P. F. au bloc Maquenne  $+100^{\circ}$ . Dans l'eau, la mesure du pouvoir rotatoire reste dans les limites des erreurs expérimentales :  $\alpha$  lu  $+0^{\circ}03$ , après 3 jours, d'où  $[\alpha]_{D}^{20} + 0^{\circ}56$ , mais, dans  $\text{CHCl}_3$   $[\alpha]_{D}^{20} + 23^{\circ}0$  ( $c=1,33$ ,  $l=4$ ).

Il est étonnant de retrouver pour le 2.3-monoacétone-4-acétyl- $\alpha$ -l-sorbofuranose le pouvoir rotatoire observé par Ohle pour le 1.6-ditrityl-2.3-monoacétone-4-acétyl- $\alpha$ -l-sorbofuranose.



(III). 2.3-Monoacétone-4-acétyl- $\alpha$ -l-sorbofuranose.



(IV). 1-Trityl-2.3.4.6-diacétone- $\alpha$ -l-sorbofuranose.

*Analyse.* —  $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^7$  (Mol. 262,14), calculé C % 50,35; H % 6,92; trouvé C % 50,5; H % 7,1.

4° Nous avons tritylé le 2.3.4-diacétone- $\alpha$ -l-sorbose. Après deux recristallisations dans la ligroïne, nous avons obtenu, avec un rendement de 70 pour 100, le 1-trityl-2.3.4.6-diacétone- $\alpha$ -l-sorbose (IV), soluble dans les solvants organiques habituels, insoluble dans l'eau. P. F. au bloc Maquenne  $+182^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} - 29^{\circ}6$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1,33$ ,  $l=4$ ).

*Analyse.* —  $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^7$  (Mol. 502,27), calculé C % 74,07; H % 6,82; trouvé C % 74,9; H % 6,9.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques hétérosides d'amines faiblement basiques.* Note de M. MARCEL FRÈREJACQUE, présentée par M. Richard Fosse.

Poursuivant l'étude des hétérosides d'amines, nous avons examiné s'il était possible d'obtenir les acétylhétérosides d'une amine faible, la *p*-nitraniline par exemple, par la méthode qui nous a servi pour préparer les acétylhétérosides de la *p*-toluidine <sup>(1)</sup>; cette méthode s'est avérée inapplicable : la *p*-nitraniline ne réagit pas sur les pentacétylglucoses dans les conditions où nous nous plaçons avec la *p*-toluidine.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1190.



Par contre, nous avons obtenu aisément les hétérosides de la *p*-nitraniline, par action directe de cette base sur les oses réducteurs, l'acide acétique étant encore utilisé ici comme agent de condensation.

Si par exemple on maintient pendant deux heures vers 60° une suspension de 3<sup>g</sup> de glucose dans une solution contenant 2<sup>g</sup> de *p*-nitraniline et 2<sup>g</sup> d'acide acétique dans 50<sup>g</sup> d'alcool méthylique, il se dépose par refroidissement une masse jaunâtre qui, après recristallisation dans l'alcool méthylique, donne de belles aiguilles d'un hydrate de glucosyl-*p*-nitraniline.

Ces condensations peuvent être faites à froid : si à une solution concentrée de mannose, on ajoute une solution de *p*-nitraniline dans de l'alcool méthylique contenant de l'acide acétique, il se précipite après quelques jours de la mannosyl-*p*-nitraniline avec un rendement pratiquement quantitatif si l'on opère à des concentrations convenables.

Les combinaisons de la *p*-nitraniline avec le glucose, le mannose, le galactose et le rhamnose sont des hétérosides vrais <sup>(2)</sup> de la série B, se présentant sous forme de cristaux d'un jaune plus ou moins vif suivant l'ose combiné et suivant l'hydratation des cristaux. Presque insolubles dans l'eau froide (sauf la glucosyl-*p*-nitraniline), elles sont très peu solubles dans l'alcool méthylique même à chaud (particulièrement la galactosyl-*p*-nitraniline). Par contre les hétérosides de l'*o*- et de la *m*-nitraniline sont beaucoup plus solubles. On remarquera l'énorme valeur du pouvoir rotatoire des dérivés para. Mentionnons que ni les solutions pyridiques, ni les solutions aqueuses de ces composés ne présentent le phénomène de la mutarotation ; d'autre part, bien que ces solutions absorbent beaucoup la lumière indigo, on observe facilement que leur pouvoir rotatoire pour la raie indigo est inférieur à leur pouvoir rotatoire pour la raie verte du mercure.

Acétylés à froid par l'anhydride acétique et la pyridine, ces hétérosides donnent des dérivés *tétracétylés* (triacétylés pour le rhamnose) ; par contre l'acétylation à 100° en présence de chlorure de zinc conduit parfois à des dérivés *pentacétylés* cristallisés. Tous ces dérivés, à l'encontre des hétérosides, ont un point de fusion net, sauf la tétracétylgalactosyl-*p*-nitraniline qui, cristallisant avec 2<sup>mol</sup> d'eau, fond peu nettement à partir de 70°.

Le tableau ci-après résume les constantes de corps nouveaux : les pouvoirs rotatoires relatés ont été mesurés dans la pyridine (hétérosides) ou dans le chloroforme (dérivés acétylés).

---

(2) Dans l'action du glucose sur la *p*-nitraniline, il se fait un second isomère dextrogyre dont nous ne pouvons actuellement affirmer la nature,  $\alpha$ -hétéroside ou produit d'une transposition d'Amadori ?

	$[\alpha]_D^{20}$ .	P. F.	N pour 100	
			trouvé.	calculé.
$\beta$ -glucosyl- <i>p</i> -nitraniline.....	212	env. 175	9,26	9,33
$\beta$ -mannosyl- <i>p</i> -nitraniline.....	336	» 209	9,20	9,33
$\beta$ -galactosyl- <i>p</i> -nitraniline.....	-202	» 203	9,23	9,33
$\beta$ -rhamnosyl- <i>p</i> -nitraniline.....	+320	» 208	9,87	9,85
$\beta$ -glucosyl- <i>m</i> -nitraniline.....	-132	» 175	9,27	9,33
$\beta$ -mannosyl- <i>m</i> -nitraniline.....	-187	» 199	9,20	9,33
$\beta$ -rhamnosyl- <i>m</i> -nitraniline.....	+191	» 150	9,76	9,85
$\beta$ -mannosyl- <i>o</i> -nitraniline.....	-22,5	» 196	9,37	9,33
$\beta$ -tétracétylglucosyl- <i>p</i> -nitr.....	-101	» 155	5,95	5,98
$\beta$ -tétracétylmannosyl- <i>p</i> -nitr.....	-150	» 184	5,92	5,98
$\beta$ -tétracétylgalactosyl- <i>p</i> -nitr.....	-73	»	5,93	5,98
$\beta$ -triacétylrhamnosyl- <i>p</i> -nitr.....	+123	» 209	6,88	6,83
$\beta$ -tétracétylglucosyl- <i>m</i> -nitr.....	-81,5	» 136	5,88	5,98
$\beta$ -tétracétylmannosyl- <i>o</i> -nitr.....	-107	» 126	5,96	5,98
$\beta$ -pentacétylglucosyl- <i>p</i> -nitr.....	+100	» 161	5,35	5,49
$\beta$ -pentacétylgalactosyl- <i>p</i> -nitr.....	+120	» 140	5,40	5,49

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez le Lycopsis arvensis L.* Note de M. RENÉ SOUÈGES, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

En 1921 <sup>(1)</sup>, j'ai examiné avec le plus de précision possible l'embryon du *Myosotis hispida* Schlecht. Peu de temps après, H.-G. Svensson <sup>(2)</sup> faisait remarquer que les caractères embryogéniques de cette plante ne se retrouvaient nullement chez les autres espèces de la famille, chez le *Lycopsis arvensis* particulièrement. Il était nécessaire de s'assurer de ces discordances et de bien déterminer leur étendue.

La première paroi de segmentation sépare deux cellules superposées, *ca* et *cb* (fig. 1). La cellule apicale, *ca*, par deux cloisons cruciales, donne quatre quadrants (fig. 5 à 7) qui se segmentent à leur tour obliquement pour engendrer deux éléments  $\alpha$  et  $\beta$  (fig. 11). Ceux-ci, par cloisons tangentiellles, donnent naissance au dermatogène, *de* (fig. 14), et à des cellules intérieures qui, par d'autres cloisons tangentiellles, engendrent deux assises sous-épidermiques. En somme, la segmentation procède, dans la cellule *ca*, conformément aux règles qui ont été exposées au sujet des Composées et retrouvées dans beaucoup d'autres cas, particulièrement chez les *Lamium* <sup>(3)</sup>.

Dans la cellule *cb*, la première paroi est toujours oblique (fig. 2, 3), plus ou moins

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 726 et p. 848; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 385.

<sup>(2)</sup> *Svensk Bot. Tidskr.*, 16, 1922, p. 137; *Inaug. Dissert., in Uppsala Univ. Årsskrift*, 2, 1925, p. 126.

<sup>(3)</sup> R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 48; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 68, 1921, p. 454.

rapprochée de la verticale, et sépare deux blastomères, *m* et *ci*, à peu près juxtaposés. De cette segmentation dépend l'aspect globuleux de la tétrade (fig. 3) et l'asymétrie de structure que présentent les formes embryonnaires aux stades suivants. L'élément *m* prend, à son tour, une cloison inclinée, qui, dans les coupes longitudinales, paraît parfois nettement tangentielle (fig. 10, 11, 14), mais le plus souvent transversale (fig. 4 à 9). Les divisions suivantes, diversement orientées, conduisent à la

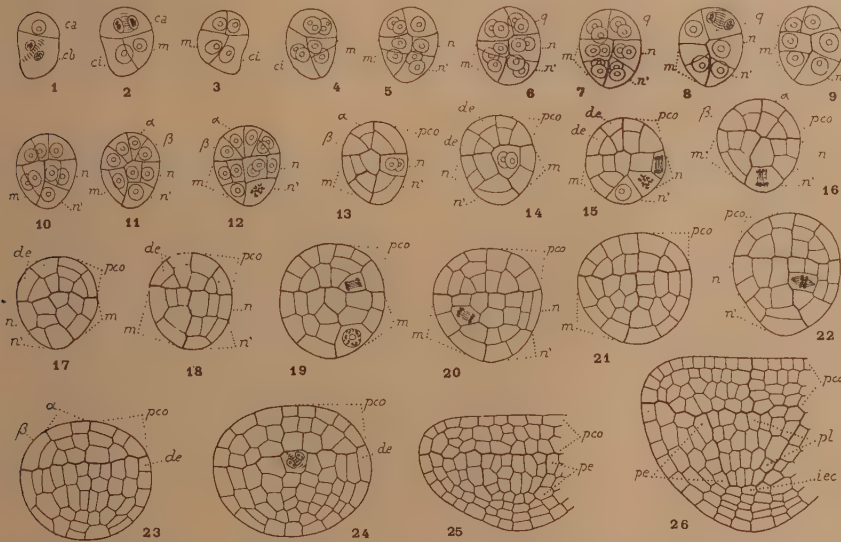


Fig. 1 à 26. — *Lycopsis arvensis* L. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *n* et *n'*, groupes cellulaires produits par *ci*; *q*, quadrants; *α* et *β*, cellules filles des quadrants; *pco*, partie cotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périlème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. Les figures 8 et 9 représentent deux coupes voisines d'une même forme proembryonnaire; il en est de même des figures 10 et 11. G. = 140; 120 pour les figures 25 et 26. (On remarquera les grandes dimensions qu'offrent les formes embryonnaires de cette espèce.)

formation d'un groupe cellulaire qui entre dans la construction de la moitié latérale de l'hypocotyle. L'élément *ci* produit d'abord deux cellules à peu près juxtaposées (fig. 4), qui se segmentent transversalement (fig. 5 à 9) pour donner deux dyades à peu près superposées, *n* et *n'*. Les cloisons suivantes sont verticales ou tangentielles. Il est difficile de dire exactement la part que prennent ces deux dyades à la construction de la partie inférieure de l'embryon. Le groupe *n* semble donner naissance uniquement à la deuxième moitié latérale de l'hypocotyle, le groupe *n'* contribuant plus particulièrement à la génération des initiales de l'écorce au sommet radiculaire et de la portion médiane de la coiffe. Il ne se différencie pas de suspenseur.

Il ressort nettement de ces observations : 1° que le *Lycopsis arvensis* offre avec les *Lamium* des termes de rapprochement assez frappants,



consistant dans le mode de division oblique de la cellule basale et dans la manière dont se comporte à tous égards la cellule apicale du proembryon bicellulaire; 2° que cette espèce, d'autre part, ne possède rien de commun, au point de vue embryogénique, avec le *Myosotis hispida*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les constituants choliniques hydrosolubles du sang et des organes*. Note de M. ERNEST KAHANE et M<sup>me</sup> JEANNE LÉVY, présentée par M. Maurice Javillier.

À côté des lécithines et de la sphingomyéline, on a parfois rencontré dans l'organisme des composés choliniques moins complexes, distincts de la choline libre et de l'acétylcholine, que l'on a généralement considérés comme des produits de dégradation des phosphoaminolipides (<sup>1</sup>).

Ayant acquis expérimentalement la conviction qu'il existe, à l'état normal, dans le sperme (<sup>2</sup>), un principe hydrosoluble renfermant de la choline combinée et soupçonnant, dans ce principe, un constituant général des tissus, nous avons recherché une méthode pour sa séparation et son étude; en effet, les techniques habituelles d'extraction par les solvants organiques donnent lieu à des entraînements réciproques, et les procédés classiques de défécation provoquent des adsorptions ou des dégradations qui dénaturent qualitativement et quantitativement les phénomènes étudiés.

Le mode opératoire suivant nous a donné satisfaction : la substance biologique est broyée avec du sable, une solution concentrée de sulfate ferrique, et du carbonate de calcium suivant la technique de défécation récemment proposée par Luneau (<sup>3</sup>) en chimie végétale. Le précipité contient tous les principes choliniques non hydrosolubles, le filtrat tous les principes hydrosolubles. Les expériences témoins démontrent que les substances choliniques de ce filtrat ne sont l'objet d'aucune adsorption par le précipité. Comme l'épuisement ménagé de celui-ci ne fait pas reparaitre de choline en solution et que les expériences sont reproductibles, nous considérons qu'il n'y a pas, au cours de ce traitement, de dégradation sensible des formes complexes de la choline. La choline libre

---

(<sup>1</sup>) E. STRACK, H. GEISENDÖRFER et E. NEUBAUER, *Z. physiol. Chem.*, **220**, 1933, p. 217; **229**, 1935, p. 25; D. H. SMYTH, *Biochem. Journ.*, **29**, 1935, p. 2067-2070; F. J. BOOTH, *Biochem. Journ.*, **29**, 1935, p. 2071-2076; F. INUKAI et W. NAKAHARA, *Scient. Pap. Tokyo*, **28**, 1935, p. 10.

(<sup>2</sup>) E. KAHANE et J. LÉVY, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2186.

(<sup>3</sup>) *J. Pharm. Chim.*, **26**, 1937, p. 256.

et combinée contenue dans ce filtrat n'est donc pas un *arte fact*, et nous nous proposons de la désigner désormais sous le nom de *choline hydrosoluble* des tissus.

La choline hydrosoluble, extrêmement variable en quantité suivant les tissus, peut être globalement dosée, après hydrolyse acide ou alcaline de l'extrait aqueux, par voie chimique (dilution limite de disparition de la réaction de Florence), ou par voie biologique (muscle de Sangsue éseriné, duodénum de Rat, pression artérielle du Chien). L'accord des déterminations apporte une identification de la choline dosée.

La choline hydrosoluble, également variable en qualité, comprend de l'acétylcholine, de la choline libre et un ou plusieurs composés non encore identifiés. L'acétylcholine, dont le taux (de l'ordre du gamma par gramme) est faible, vis-à-vis de celui des autres constituants, est dosée biologiquement sur le muscle de Sangsue. La choline combinée est séparée de la choline libre par traitement de l'extrait au moyen du sel de Reinecke ou du réactif iodo-ioduré; le précipité sert pour le dosage de la choline libre, les solutions servent pour le dosage de la choline combinée, après hydrolyse acide ou alcaline.

*Choline libre et choline hydrosoluble totale du sang.*

Espèce.	Choline libre γ par cm <sup>3</sup> .	Choline hydrosoluble totale γ par cm <sup>3</sup> .
Homme.....	0,5	1-2
Bovidés {	Bœuf..... 20-40	20-40
	Taureau..... 20	20
	Vache..... 30	30
	Veau..... 50-120	50-120
Cheval.....	0,1	0,5
Chien.....	1	1-2
Cobaye.....	20	20
Lapin.....	0,5	5
Mouton.....	0,2-1	1-2
Porc.....	0,1	0,5
Rat.....	1	2-3

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de la *choline libre* et de la *choline combinée hydrosoluble* du sang (tableau) et de divers organes frais de mammifères. Les résultats obtenus sur les mêmes organes frais d'individus de même espèce sont, en général, comparables entre eux. Par contre, il existe des *différences considérables d'organe à organe et d'espèce à espèce*.

Comme le montre le tableau ci-dessus, les sangs étudiés répondent à trois types, contenant respectivement : 1° des traces de choline hydrosoluble (Homme, Cheval, Chien, Mouton, Porc, Rat); 2° une quantité importante de choline libre (Bovidés, Cobaye); 3° une quantité appréciable de choline combinée (Lapin).

Les organes et tissus suivants ont été étudiés : amygdales humaines, cerveau, cœur, estomac, foie, graisse, intestin, moelle osseuse, muscle, os, ovaire, pancréas, placenta, poumon, prostate, rate, rein, surrénale, testicule, thyroïde, utérus, vésicule biliaire, vésicule séminale (Chien, Cobaye, Lapin, Rat). Leur teneur en choline libre est comprise entre 0 et  $0^{mg},5$  par gramme; leur teneur en choline hydrosoluble combinée entre 0 et  $2^{mg},5$  par gramme. Ils répondent à quatre types : *absence de choline hydrosoluble, présence de choline libre, présence de choline combinée, présence des deux formes.*

L'existence dans l'organisme d'un ou plusieurs dérivés hydrosolubles de la choline est un phénomène dont nous recherchons la signification physiologique et pathologique. D'ores et déjà, leur comportement au cours de l'autolyse et vis-à-vis de certains enzymes, comme celui de la prostate, nous permet d'attribuer à leur existence le rapide développement de choline libre dans certaines substances biologiques. La choline hydrosoluble combinée nous apparaît comme un constituant autonome des tissus, et non comme une étape dans la dégradation accidentelle des phosphoaminolipides.

ZOOLOGIE. — *Commensalisme ornithophile de Coléoptères staphylinides : son déterminisme par exigences thermiques de maturation des gonades.*

Note de M. **HENRI HEIM DE BALSAC**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nos recherches sur les faunules satellites des Vertébrés, poursuivies depuis des années sur un matériel considérable (plus d'un millier de nids de Mammifères et d'Oiseaux ont été inventoriés), permettent de mettre en évidence une série de faits biologiques nouveaux, certains inattendus et de portée générale. Nous pouvons établir que, chez quelques Coléoptères staphylinides du genre *Microglotta*, la maturation des gonades exige une température anormalement élevée, qui s'établit au voisinage de  $40^{\circ}\text{C}.$ ; d'autre part, chez *M. pulla*, la larve parvenue au terme de son développement émet par le rectum une sécrétion soyeuse d'origine probablement malpighienne, qui lui permet de filer un cocon où s'opère la nymphose. Or, la sécrétion soyeuse n'est l'apanage que d'un nombre infime de Coléoptères. Dans la présente Note nous ne nous attacherons qu'à l'étude du premier fait.

Le genre *Microglotta*, très insuffisamment étudié jusqu'ici quant à sa biologie, est connu pour ses tendances à mener une vie commensale dans



les nids des Oiseaux et des Fourmis. Des quatre espèces que nous avons rencontrées dans l'est de la France (*M. nidicola*, *M. pulla*, *M. marginalis*, *M. picipennis*), les deux premières ont pu être étudiées dans des conditions suffisamment précises pour que soit mis en évidence le déterminisme du déclenchement de la ponte.

*M. nidicola* est étroitement inféodée à une seule espèce d'Oiseaux, l'Hirondelle de rivage (*Riparia riparia*). L'imago et la larve se trouvent en abondance dans le nid du Passereau, établi au fond de profonds couloirs (1<sup>m</sup> de longueur environ) creusés dans les berges et les carrières d'argile ou de sable. En dehors de ce biotope spécial, l'insecte n'a été trouvé qu'exceptionnellement et à l'état d'individus isolés dans les nids d'autres Oiseaux.

*M. pulla* est une espèce plus éclectique, quant au choix de ses hôtes, signalée dans les nids de Mésange, Étourneau, Choucas, Épervier. Nous devons faire toutes réserves sur ces localisations; notre expérience nous a montré que les hôtes chez lesquels s'effectuait la reproduction de l'insecte, étaient par ordre de fréquence les Passereaux *Troglodytes*, *Cinclus*, *Motacilla cinerea*, *Parus major*, *Erithacus*. En fait, l'hôte de choix est le Troglodyte, répandu abondamment partout. Ce n'est pas tant l'espèce avienne qui paraît diriger le choix de l'insecte que l'architecture et l'emplacement du nid, d'où résultent certaines conditions de température et d'état hygrométrique, sur lesquelles nous ne pouvons nous étendre. Quant à la myrmécophilie de *M. pulla*, elle est, à notre sens, accessoire. L'imago a bien été rencontré dans les nids de *Lasius fuliginosus*, *L. brunneus* et *Formica rufa*; mais il doit s'agir là d'individus en hivernage, ou à la recherche d'un biotope convenable. Les *Microglotta* n'ont d'ailleurs jamais été signalées comme des commensaux myrmécocleptes, ou comme des synechtres. Le véritable biotope de *M. pulla* est le nid des Oiseaux, milieu qui semble rendu obligatoire par les exigences thermiques de la reproduction.

L'imago se rencontre à l'état d'individus peu nombreux, soit au printemps dans les nids d'oiseaux renfermant des œufs, soit en automne (à partir d'août) dans les nids abandonnés. Par contre, dans les nids abritant des jeunes et durant une courte période de temps qui suit le départ de ceux-ci, les larves et l'imago de *M. pulla* abondent littéralement. La présence des larves coïncide exactement avec celle des jeunes oiseaux et peut s'observer encore quelques jours après leur envol.

De la durée du développement larvaire (12 à 15 jours), on déduit que la



ponte de l'insecte s'effectue durant la période d'incubation de l'oiseau, ou au plus tard dans les jours qui suivent l'éclosion, alors que l'oiseau couve encore ses poussins nus. Les mêmes faits se constatent chez *M. nidicola*. Les imagos des deux espèces, maintenus en élevage à la température ambiante dans des nids que les oiseaux viennent de quitter, vivent plusieurs semaines, mais ne se reproduisent pas. C'est la température d'environ 40°C., qui règne dans les nids durant l'incubation, qui amène la maturation des gonades et le déclenchement de la ponte de l'insecte.

La coïncidence exacte qui s'établit entre l'éclosion des larves et celle des oiseaux ne semble d'aucune nécessité vitale pour l'insecte. Les larves, d'une part, se développent parfaitement à la température ambiante et, d'autre part, leurs aliments (en l'espèce les débris et desquamations cutanées qui tombent au fond du nid) subsistent plusieurs semaines dans les nids. L'exigence thermique manifestée n'est pas une adaptation à la vie ornithophile; elle résulte sans doute d'une mutation qui serait devenue léthale si elle n'était apparue chez des formes commensales; cette mutation rend l'ornithophilie obligatoire, car il n'est pas, sous nos latitudes, de nids de Mammifères ou de Fourmis qui atteignent au degré thermique exigé.

EMBRYOGÉNIE. — *Sur le mode de division symétrique des vésicules amnio-ectoblastiques dans les embryomes parthénogénétiques et ses analogies avec la polyembryonie du Tatou.* Note de M. **ALBERT PEYRON**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons, en collaboration avec H. Limousin <sup>(1)</sup>, succinctement décrit les divers modes de multiplication et de reconstitution des boutons embryonnaires dans les tumeurs à tissus multiples du testicule; les trois variétés suivantes ont été déjà reconnues et figurées :

1. Simple bourgeonnement irrégulier de la vésicule ectoblastique, intéressant également la vésicule entoblastique; les vésicules filles ou secondaires issues de cette dernière restent souvent rudimentaires ou même absentes; c'est la variété la plus fréquente.

2. Division symétrique complète, intéressant soit la totalité d'un bouton, soit seulement un segment ou une extrémité en voie de bourgeonnement kystique : elle se traduit par une image en miroir.

3. Simple bourgeonnement de la vésicule ectoblastique, localisé à deux extrémités parfois opposées et symétriques; la zone intermédiaire à revête-

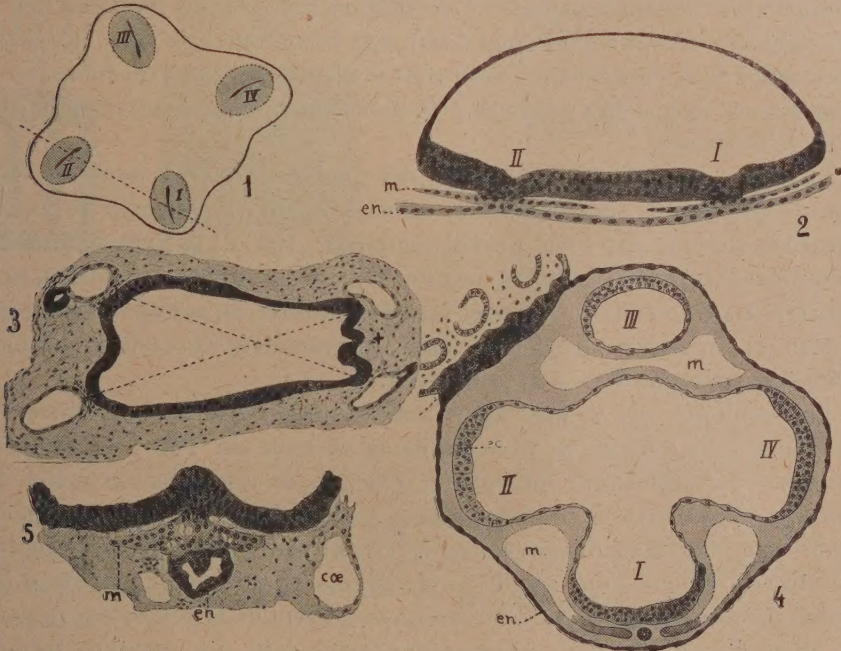
---

(1) *C. R. Soc. Biologie*, 123, 1936, p. 409; 128, 1938, p. 822.



ment aplati correspond aux canaux amniotiques qui unissent les blastoderms secondaires chez le Tatou.

La présente Note met en évidence une autre modalité, qui peut se rattacher à la précédente, mais offre des analogies beaucoup plus marquées avec le mode de division de la vésicule du Tatou. Par exemple, le microkyste de la figure 3 montre un revêtement interne continu de nature ecto-



blastique, une paroi externe discontinue, correspondant au mésoblaste (en gris) et à l'entoblaste, juxtaposés en certains points; sa surface de section est rectangulaire, et l'on retrouve, à chacun des angles, comme chez *Dasyus*, un embryon ou bouton secondaire, en voie d'individualisation, dont la cavité amnio-ectoblastique est destinée à s'isoler de celle de la vésicule mère. Les vésicules entoblastiques correspondantes, en contact plus ou moins étroit avec le mésoblaste coelomique, ont un revêtement cubique ou aplati, et, sur l'une d'elles (en haut et à gauche), on reconnaît le diverticule allantoidien, à paroi plus haute et foncée. Or, en suivant la série des coupes de ce microkyste, on voit les quatre angles s'émousser progressivement, au fur et à mesure que disparaît la saillie des boutons ou embryons secondaires; mais, simultanément, apparaissent de nouveaux écussons embryonnaires, correspondant non plus aux angles, mais aux faces



et qui sont également disposés suivant deux axes perpendiculaires. L'un d'eux, dont la place est désignée par une croix dans la figure 3, est figuré de façon exacte en 5; on y reconnaît l'épaississement ectoblastique axial, avec migration d'éléments cellulaires, qui correspond à une ligne primitive, de chaque côté de laquelle le mésoblaste sous-jacent est en voie de délamination et d'extension bilatérale. La vésicule entoblastique (*en*) montre un revêtement papillifère de cellules cubiques et, latéralement, on retrouve des cavités cœlomiques (*coe*). Les homologues de ces dispositions avec celles de la vésicule du Tatou sont évidentes lorsque l'on compare ces deux figures avec celles relatives à *D. novemcinctus*, que nous reproduisons d'après Patterson.

La figure 1 montre la topographie des quatre embryons issus des deux bourgeonnements symétriques et successifs de la vésicule primitive, effectués suivant des axes perpendiculaires. En 2, la section vertico-transversale intéresse les embryons I et II, suivant la ligne pointillée de la figure 1. La voûte amnio-ectoblastique est indivise, ou commune, alors que le plancher montre les deux gouttières correspondant chacune à une ligne primitive analogue à celle de la figure 5.

J'ai combiné, en 4, une figure schématique, destinée à montrer les analogies entre le mode de division de la vésicule du Tatou et celui des boutons ou kystes de nos embryomes. Chez *D.*, en raison de l'inversion des feuillettes, l'entoblaste se continue avec le trophoblaste (en haut et à gauche) tandis que, dans les embryomes, ce dernier est issu de l'ectoblaste primitif. On discute encore pour savoir si la polyembryonie de *D.* résulte d'une fission proprement dite, ou d'un bourgeonnement de la vésicule primitive; les dispositions que nous avons découvertes dans nos tumeurs seraient plutôt en faveur de la seconde interprétation. En effet, lorsque les vésicules ont essaimé dans le mésenchyme les embryons ou boutons secondaires destinés à leur tour à subir un processus de même ordre, on constate que leur revêtement reste temporairement aplati et endothéliiforme; mais, ultérieurement, il s'épaissit à nouveau pour reconstituer des zones fertiles. Cette persistance du pouvoir germinatif représenterait le seul caractère distinctif, d'ailleurs fondamental, entre la morphogenèse de nos embryomes et l'ontogénie du Tatou.

La séance est levée à 15<sup>h</sup>30<sup>m</sup>.

A. Lx.

---